

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie životního prostředí



Bc. Jiří Janko

Vazba rtuti na půdní komponenty

Mercury binding on soil components

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Tomáš Navrátil, Ph.D.

Konzultant diplomové práce: RNDr. Jan Rohovec, Ph.D.

Praha, 2015

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 3.8.2015

Podpis

Poděkování

Mé poděkování patří především mým školitelům panu doc. RNDr. Tomáši Navrátilovi, Ph.D. a panu RNDr. Janu Rohovci, Ph.D. z Geologického ústavu Akademie věd České republiky. Za cenné připomínky, věnovaný čas a nesmírnou ochotu pomoci při překonávání mnoha překážek, které se v průběhu práce vyskytly. Dále bych rád poděkoval paní Mgr. Anně Kallistové za pomoc při analýze vzorku rentgenovou difrakcí a nemohu opomenout ani na paní Ing. Irenu Dobešovou a paní Světlanu Hubičkovou za vytvoření přátelské atmosféry při práci v laboratořích Geologického ústavu Akademie věd České republiky.

Abstrakt

V předložené diplomové práci byl nastíněn a ověřen nový přístup ke studiu speciace rtuti v pevných vzorcích odlišný od běžně používaných sekvenčních extrakcí. Speciace rtuti ve vzorku vyjádřena pomocí konstanty stability K , se kterou je rtuť vázána ve vzorku. Konstanta stability K jako termodynamický parametr byla stanovena na detailně charakterizovaném vzorku (chemická analýza, XRD určení přítomných fází, speciální analýza rtuti pomocí thermodesorpčních technik) půdy odebrané na Příbramsku. Stanovení K bylo provedeno prostřednictvím extrakcí vzorku bromidem, jodidem a thiokyanatanem draselným, resp. amonným v širokém koncentračním rozsahu. Podařilo se prokázat, že rtuť je ve vzorku vázána s $pK \approx 36$ v jedné specii, byl diskutován vliv extrakčního činidla a vedení experimentu na stanovení. Thermodesorpční analýza potvrdila, že v daném vzorku je rtuť přítomna ve vazbě na jílových nosičích. Na rozdíl od výstupů dosud používaných sekvenčních extrakcí, popisujících speciaci pomocí operačně definovaných frakcí rtuti, byla získána konstanta stability K jako termodynamický parametr, vhodný pro další matematické zpracování. Dále byl identifikován thiokyanatanový aniont jako vhodná částice pro extrakční studium speciace rtuti v pevných vzorcích.

Abstract

In this work, a new approach to mercury speciation study on solid samples was tested and verified. This approach is different from commonly applied sequential extraction techniques. Mercury speciation was expressed as a stability constant K , describing the bonding equilibrium between mercury and solid. Stability constant K was measured on soil sample from Příbram, which was characterised in detail (chemical analysis, powder XRD diffraction, thermo desorption analyses). Using solution of potassium resp. ammonium bromide, iodide and thiocyanate the K value was quantified in a wide concentration range. We showed that in mercury in studied sample was present in a single specie with $pK \approx 36$. We discussed the effect of extractant concentration and experimental setting on resulting K . The result of extraction experiments was in accordance with thermo desorption results confirming mercury present as one specie bound onto clay matrices. As a profound difference in approach to common speciation extraction techniques, in which a set of operationally defined mercury fractions is obtained, the K value obtained in this work represents a thermodynamical parameter feasible for further mathematical processing. Thiocyanate was identified as a useful anion for extraction studies of mercury speciation on solid samples.

OBSAH

1. ÚVOD	1
1.1 Cíl práce	1
2. PŘEHLED LITERATURY	2
2.1 Rtuť a její formy výskytu v životním prostředí	2
2.1.1 Zdroje emisí rtuti	2
2.1.2 Biogeochemický cyklus rtuti	3
2.2 Sekvenční extrakce	3
2.2.1 Sekvenční extrakce podle Tessiera a kol. (1979)	4
2.2.2 Sekvenční extrakce na stanovení speciace rtuti	5
2.2.2.1 Frakce asociované se sulfidy	5
2.2.2.2 Specie rtuti v marinních sedimentech	7
2.2.2.3 Kompletní speciační analýza pro pevné vzorky	7
2.3 Speciační analýza pomocí thermodesorpce (TD)	10
2.4 Rovnovážná konstanta a její výpočet z experimentálních dat	10
2.4.1 Termodynamický popis vazby kovového kationtu na pevný nosič	10
2.4.2 Vztah rovnovážné konstanty k problematice sekvenčních extrakcí	11
2.5 Stanovení rtuti v kapalných a pevných vzorcích	11
2.6 Analýza vzorku pomocí rentgenové difrakce	13
2.7 Chemická analýza obsahu makroelementů na ICP OES	14
2.8 Výběr extrakčního činidla	15
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	18
3.1 Popis lokality	18
3.2 Způsob odběru a zpracování vzorku	18
3.3 Fázová analýza rentgenovou difrakcí	19
3.4 Chemická analýza obsahu makroelementů na ICP OES	19
3.5 Procedura vedení extrakce – loužící testy	20
3.6 Speciační analýza rtuti v pevné fázi technikou thermodesorpce – detekce signálu na ICP OES	21
3.7 Speciační analýza rtuti v pevné fázi technikou thermodesorpce za použití přístroje AMA 254	21
3.8 pH vzorku půdy	22
4. VÝSLEDKY	23

4.1 Rentgenová difrakce	23
4.2 Obsahy makroelementů ve vzorku	24
4.3 Loužící testy	24
4.4 Thermodesorpce (ICP OES).....	32
4.5 Thermodesorpce (AMA 254)	33
4.6 pH vzorku půdy	33
5. DISKUSE	34
5.1 Cíl předkládané diplomové práce	34
5.2 Fyzikálně chemické pozadí zvoleného přístupu	34
5.3 Volba vzorku	35
5.4 Charakterizace vzorku fyzikálními a chemickými technikami	35
5.5 Thermodesorpční chování vzorku	35
5.6 Princip stanovení vazebné konstanty rtuti a volba extrakčních činidel.....	37
5.7 Výsledky stanovení vazebné konstanty K.....	38
5.8 Perspektivy	42
6. ZÁVĚR	43
7. POUŽITÁ LITERATURA.....	44

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Biogeochemický cyklus rtuti (upraveno podle www.ec.gc.ca).....	3
Obr. 2. Základní princip metody sekvenční extrakce (převzato z www.chempoint.cz).....	4
Obr. 3. Schéma SEA podle Fernández-Martínez a Rucandio (2003).....	6
Obr. 4. Schéma analytického přístroje AMA 254 (manuál k přístroji AMA 254).....	12
Obr. 5. Schéma analytického přístroje ICP OES (upraveno podle www.rohs-cmet.in).....	14
Obr. 6. Distribuce Hg^{2+} v komplexech s Br^- a I^- v závislosti na koncentraci aniontu. Převzato od Sillén 1949.....	16
Obr. 7. Lokalita místa odběru studovaného vzorku půdy.....	18
Obr. 8. Schéma experimentálního uspořádání thermodesorpčního zařízení.	21
Obr. 9. Difrakční záznam studovaného vzorku půdy (software TEVA).	23
Obr. 10. Graf závislosti obsahu vylouženého množství Hg (mol/L) na koncentraci extrakčního činidla (KBr).	26
Obr. 11. Graf závislosti obsahu vylouženého množství Hg (mol/L) na koncentraci extrakčního činidla (KI).	27
Obr. 12. Graf závislosti obsahu vylouženého množství Hg (mol/L) na koncentraci extrakčního činidla (NH_4I).....	28
Obr. 13. Graf závislosti obsahu vylouženého množství Hg (mol/L) na koncentraci extrakčního činidla (NH_4SCN).	29
Obr. 14. Graf závislosti obsahu vylouženého množství Hg (mol/L) na koncentraci extrakčního činidla ($\text{KI} + 1 \text{ M KNO}_3$).	30
Obr. 15. Thermodesorpční záznam závislosti uvolňování rtuti (zelená křivka) a síry (červená křivka) se vzrůstající teplotou. Zpracováno softwarem OriginPro 7.	32
Obr. 16. Thermodesorpční záznam závislosti množství uvolňované rtuti s rostoucí teplotou. Zpracováno softwarem OriginPro 7.	33

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Experimentální protokol podle Tessiera a kol. (1979) pro 1 g usušeného vzorku.	5
Tab. 2. Experimentální protokol podle Fernández-Martínez a Rucandio (2013).	7
Tab. 3. Porovnání sekvenčních extrakcí na určení specií rtuti ve vzorcích půdy (Reis a kol. 2010; Kocman a kol. 2004; Miller a kol. 1995).	9
Tab. 4. Světle označené prvky lze běžně analyzovat technikou ICP OES, zelené hůře a prvky v modrém poli identifikovat nelze. Hlavním důvodem jsou malé koncentrace, které jsou často pod detekčním limitem přístroje (Jelínek a kol. 2008).	15
Tab. 5. Komplexy Hg^{2+} s halogeny ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (Sillén 1949; Smith a Martell 1976).	16
Tab. 6. Hodnoty rovnovážných konstant komplexů Hg^{2+} s Br^- , I^- a SCN^- (Sillén 1949; Smith a Martell 1976).	16
Tab. 7. Použité roztoky extrakčních činidel KI, KBr, NH_4I , NH_4SCN a KSCN. Koncentrace roztoků jsou udány v mol/L.	20
Tab. 8. Odhadovaný obsah křemene, montmorillonitu, muskovitu, kaolinitu a albitu ve studovaném vzorku (software TEVA).	23
Tab. 9. Průměrné hodnoty analyzovaných prvků v mg/kg pevného vzorku ze třech nezávislých měření provedených na analytickém přístroji ICP OES, vlnové délky použité pro jednotlivé prvky jsou uvedeny v nm.	24
Tab. 10. Primární data získaná měřením obsahu Hg na AMA 254 a PSA, pro KBr jako použité extrakční činidlo.	26
Tab. 11. Primární data získaná měřením obsahu Hg na AMA 254, pro KI jako použité extrakční činidlo (po odečtení hodnot blanku).	27
Tab. 12. Primární data získaná měřením obsahu Hg na AMA 254, pro NH_4I jako použité extrakční činidlo.	28
Tab. 13. Primární data získaná měřením obsahu Hg na AMA 254, pro NH_4SCN jako použité extrakční činidlo.	29
Tab. 14. Primární data získaná měřením obsahu Hg na AMA 254, pro KI + 1 M KNO_3 jako použité extrakční činidlo (po odečtení hodnot blanku).	30
Tab. 15. Iteračně získané hodnoty rovnovážné konstanty K, zpracováno programem Microsoft Excel.	31
Tab. 16. Statistické vyhodnocení získaných dat pro extrakční činidlo KBr.	31
Tab. 17. Množství uvolňované rtuti v závislosti na teplotě.	33

Tab. 18. Naměřené hodnoty rovnovážné konstanty K pro systémy všech použitých extrakčních činidel.	41
Tab. 19. Porovnání množství rtuti (ng) vyloužené v koncentračních roztocích 0,03; 0,3 a 3 M v použitých extrakčních činidlech.	41
Tab. 20. Srovnání rovnovážných konstant komplexů (Br^- a SCN^-) s Hg^{2+} při iontové síle 0.5 a 1.0 (Smith a Martell 1976).	42

1. ÚVOD

Přestože je rtuť (Hg) přirozeně vyskytující se prvek v biogeochemickém cyklu Země, vlivem po staletí probíhající antropogenní činností, jakými jsou např. těžba a spalování fosilních paliv, se její množství v atmosféře, oceánech a terestrických systémech výrazně zvýšilo (Selin 2009). Dnes je rtuť považována za globální kontaminant představující vážnou hrozbu pro zdraví lidí a ekosystémů.

Zřejmě i z tohoto důvodu poutá tento kovový prvek zvýšenou pozornost vědců již po řadu desetiletí.

1.1 Cíl práce

Všechny dosud vytvořené metodiky sekvenčních extrakcí vzorku si kladou za cíl vyřešit alespoň rámcově otázku speciace (tzn. jednotlivé chemické formy) rtuti ve vzorku. Působením vhodně zvolených chemických činidel za přesně specifikovaných podmínek (pH, teplota, čas, koncentrace činidla, způsob mechanické přípravy vzorku, třepání systému v průběhu extrakce) se ze vzorku uvolňuje rtuť a vznikají operačně definované frakce rtuti. Ze známé speciace rtuti ve vzorku je pak možno usoudit na sílu vazby rtuti ve vzorku a kvalitativně odvozovat další vlastnosti, jako například zdravotní či environmentální rizika při interakci vzorku se složkami přírodního prostředí.

Velikou nevýhodou uvedených postupů je omezená možnost srovnání výsledků mezi jednotlivými technikami. Změnou jakéhokoli předepsaného parametru extrakce se získává odlišné zastoupení rtuti v jednotlivých operačně definovaných frakcích, což ztěžuje interpretaci a srovnání dat. Vzhledem k faktu, že v současné době zcela absentuje všeobecně uznaná technika sekvenční extrakce rtuti, která by představovala jakýsi konsensus, v literatuře publikována data jsou z tohoto důvodu vzájemně jen obtížně srovnatelná. Rovněž kvantitativní vyjádření oné „síly“ interakce rtuti se vzorkem, určující, v jakém rozsahu může představovat daný vzorek environmentální riziko, je nedostupné.

Předkládaná diplomová práce si proto klade za cíl odpovědět na otázku, zdali je možné na interakci rtuti s materiálem vzorku pohlížet kvantitativně, tj. na základě termodynamických úvah. Cílem je eliminace operačně definovaných frakcí a kvantitativní vyjádření termodynamickým parametrem, který popíše interakci rtuti se vzorkem (jak „silně“ je vázaná přítomná rtuť).

2. PŘEHLED LITERATURY

Přestože víme, že rtuť je vysoce toxický prvek se schopností akumulace v živých organismech, její biodostupnost, rozpustnost, mobilita, chování a vystupování obecně silně závisí na speciaci a způsobu, jakým její různé formy interagují s půdními a sedimentárními komponentami (Liu a kol. 2012). Nabízí se tedy tvrzení, že znalost celkového obsahu prvku v prostředí není dostatečná pro vyhodnocení rizik.

Ke stanovení specií Hg v půdě byly v posledních letech používány zejména metody sekvenční extrakce, spektroskopické techniky (EXAFS a XANES) a metoda termální desorpce (Liu a kol. 2006).

2.1 Rtuť a její formy výskytu v životním prostředí

Rtuť (Hg) patří do skupiny kovů, ačkoli za pokojové teploty jako typický kov nevypadá. Za normálních laboratorních podmínek vystupuje v podobě těžké kapaliny, velmi podobné roztavenému stříbru, tekoucí obdobně jako voda. Odtud pramení latinský název rtuti *Hydrargyrum*, který byl odvozen od řeckých slov *hydros* voda a *argyros* stříbro (Navrátil 2011).

V životním prostředí a v biologických systémech se rtuť vyskytuje ve třech oxidačních stavech, jmenovitě, Hg(0)- elementární (skupenství (g), (l)), Hg(II) a Hg(I). Částice s formálním oxidačním číslem Hg(I), tj. rtuťné, vykazují spektrální a chemické vlastnosti vyvracející existenci Hg^+ , ale potvrzující dimerní specie Hg(II)-Hg(II) tj. Hg_2^{2+} .

Obecně je anorganická Hg(II) převažující forma rtuti ve vodě, půdě a sedimentech zatímco methylovaná forma rtuti je dominantní v biotě, v atmosféře je potom primárně zastoupena Hg(0) (Liu a kol. 2012).

Všechny formy rtuti jsou toxické, ale jako nejvíce problematická forma je organická methylovaná rtuť, která je považována za silný neurotoxin.

2.1.1 Zdroje emisí rtuti

Stejně jako u jiných sloučenin a prvků existují také u rtuti přirozené a antropogenní zdroje, kdy jsou atmosférické emise považovány za hlavní cestu rtuti vstupující do životního prostředí.

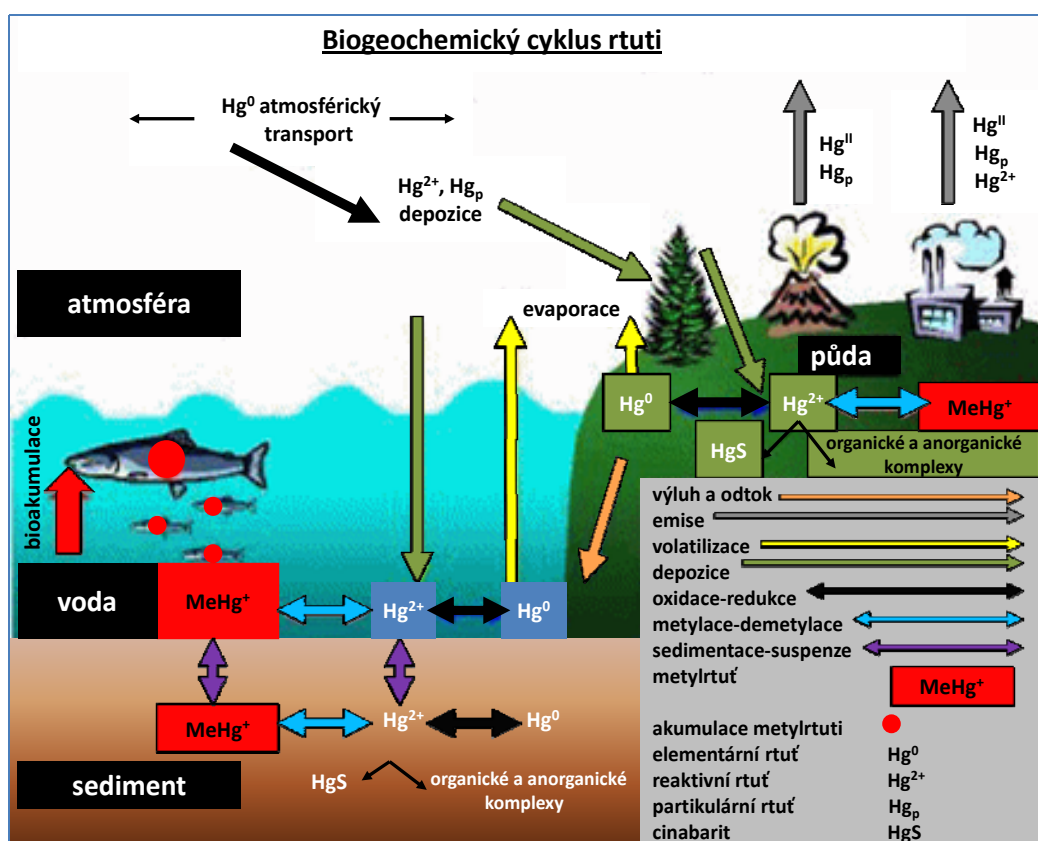
Existuje řada přírodních procesů, které emitují rtuť do atmosféry. Mezi tyto přirozené zdroje patří např. emise způsobené geologickými aktivitami (vulkanická a geotermální činnost), volatilizace rtuti z marinních sedimentů nebo hoření biomasy (Liu a kol. 2012). Nicméně extensivní antropogenní emise a přímé užívání rtuti v průmyslových procesech způsobilo kontaminaci mnoha vodních a terestrických ekosystémů. Mezi hlavní zdroje patří činnosti jako:

- (i) spalování fosilních paliv
- (ii) těžba a produkce zlata
- (iii) produkce kovů
- (iv) výroba cementu a louhů

(v) spalování odpadů

2.1.2 Biogeochemický cyklus rtuti

Jak ukazuje Obr. 1. biogeochemický cyklus rtuti je značně komplikovaný. Zahrnuje řadu procesů transformace a transportu různých specií rtuti (Liu a kol. 2012). Důkladné porozumění všem aspektům těchto transformací a transportu je zcela zásadní pro pochopení koloběhu tohoto prvku v životním prostředí (Rumayor a kol. 2013).

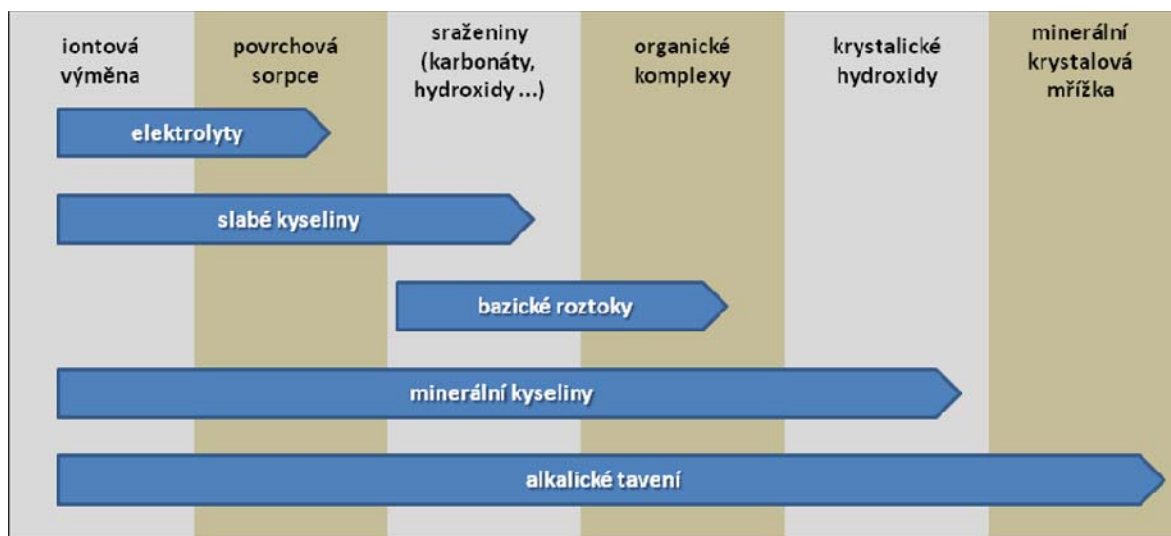


Obr. 1. Biogeochemický cyklus rtuti (upraveno podle www.ec.gc.ca).

2.2 Sekvenční extrakce

Jedním ze základních nástrojů speciální analýzy jsou sekvenční extrakce. Vychází ze skutečnosti, kdy pevná fáze obsahuje specifické frakce prvku, které se pomocí patřičných činidel mohou selektivně extrahovat (Tessier a kol. 1979). Experimentální protokol je založen na umístění pevného vzorku do vzorkovnice (nejčastěji polyethylenové lahve) a přidáním extrakčního činidla v definovaném poměru roztok/pevná fáze. Takto je materiál postupně loužen několika extrakčními roztoky s rostoucí extrakční silou (často na laboratorních třepáčkách či s použitím magnetického míchadla) po stanovenou dobu, běžně 1 až 24 hodin (Jelínek a kol. 2008). Přičemž v každém kroku se uvolní pouze

formy dobře rozpustné v použitém činidle. Po stanovení koncentrace prvku ve výluhu se postoupí k další extrakci. Obr. 2. znázorňuje základní princip metody – mobilizaci různých forem kovu různými činidly.



Obr. 2. Základní princip metody sekvenční extrakce (převzato z www.chempoint.cz).

2.2.1 Sekvenční extrakce podle Tessiera a kol. (1979)

Existuje mnoho různých protokolů sekvenční extrakční analýzy (SEA). Všechny však ve své podstatě vychází z postupu SEA navržené Tessierem a kol. (1979), kterou je možno přizpůsobit podle typu vzorku, očekávaným speciím prvků nebo s ohledem na analytické potřeby (Navrátil 2011).

Tessier a kol. (1979) se za účelem stanovení specií stopových prvků (kovů) Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, a Mn ve vzorcích dnových sedimentů snažili zvolit takové frakce, které jsou náchylné na změny přírodních podmínek. S ohledem na tuto skutečnost se rozhodli provést SEA v pěti následujících krocích:

- (i) *výměnná frakce* vázaná na půdní sorpční komplex (změna iontové síly ovlivňuje sorpční/desorpční procesy)
- (ii) *frakce vázaná na karbonáty* (citlivá na změnu pH)
- (iii) *frakce vázaná na oxidy Fe a Mn* (termodynamicky nestálé v anoxickém prostředí)
- (iv) *frakce vázaná na organickou hmotu* (v oxidačních podmínkách dochází k rozkladu organické hmoty a následnému uvolnění stopových prvků)
- (v) *reziduální frakce* obsahující zejména primární a sekundární minerály se stopovými prvky pevně zabudovanými ve svých krystalových strukturách

Tab. 1. podrobněji znázorňuje experimentální protokol použit při SEA Tessiera a kol. (1979).

Tab. 1. Experimentální protokol podle Tessiera a kol. (1979) pro 1 g usušeného vzorku.

krok	extrakční činidlo	čas (h)	teplota (°C)
1	8 ml 1 M MgCl_2 (pH 7,0) nebo CH_3COONa (pH 8,2)	1	20
2	8 ml 1 M CH_3COONa (pH 5,0 udržováno CH_3COOH)		20
3	20 ml 0,04 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ve 25% CH_3COOH		96 ± 3
4	3 ml 0,02 M HNO_3 + 5 ml 30% H_2O_2 (pH 2 udržováno HNO_3)	2	85 ± 2
	následně přidat 3 ml 30% H_2O_2 (pH 2/ HNO_3)	3	85 ± 2
	po zchlazení přidat 5 ml 3,2 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ve 20% HNO_3		
	vzorek doplnit na 20 ml a míchat dalších 30 minut		
5	HF/HClO_4 (5/1)		

Nevýhody této sekvenční extrakce spočívají ve specifikaci analyzovaných vzorků a prvků, která ve skutečnosti vede jen k operačně definované frakci, jež nemusí bezprostředně vypovídat o přítomnosti té či oné pevné fáze, se kterou je uvolněná frakce asociovaná (Jelínek a kol. 2008).

2.2.2 Sekvenční extrakce na stanovení speciace rtuti

Během posledních dekád byly vyvinuty specifické SEA za účelem vytvoření logického postupu frakcionace rtuti odrážející její mobilitu a chování v přírodních materiálech (půda, sediment).

Některé z nich představují pouze částečné řešení, jak vyhodnotit mobilitu na základě jednoduchých metod určujících převážně frakce asociované se sulfidy (Fernández-Martínez a Rucandio 2003). Existují také postupy, které jsou výhradně určené ke studiu specifického materiálu jako např. marinní a rašelinové sedimenty (Sakamoto a kol. 1992). Naproti tomu se objevily i přístupy, jak zanalyzovat dostupnost rtuti, které je možné užít pro širokou škálu pevných vzorků (Kocman a kol. 2004, Reis a kol. 2010, Fernández-Martínez a Rucandio 2013).

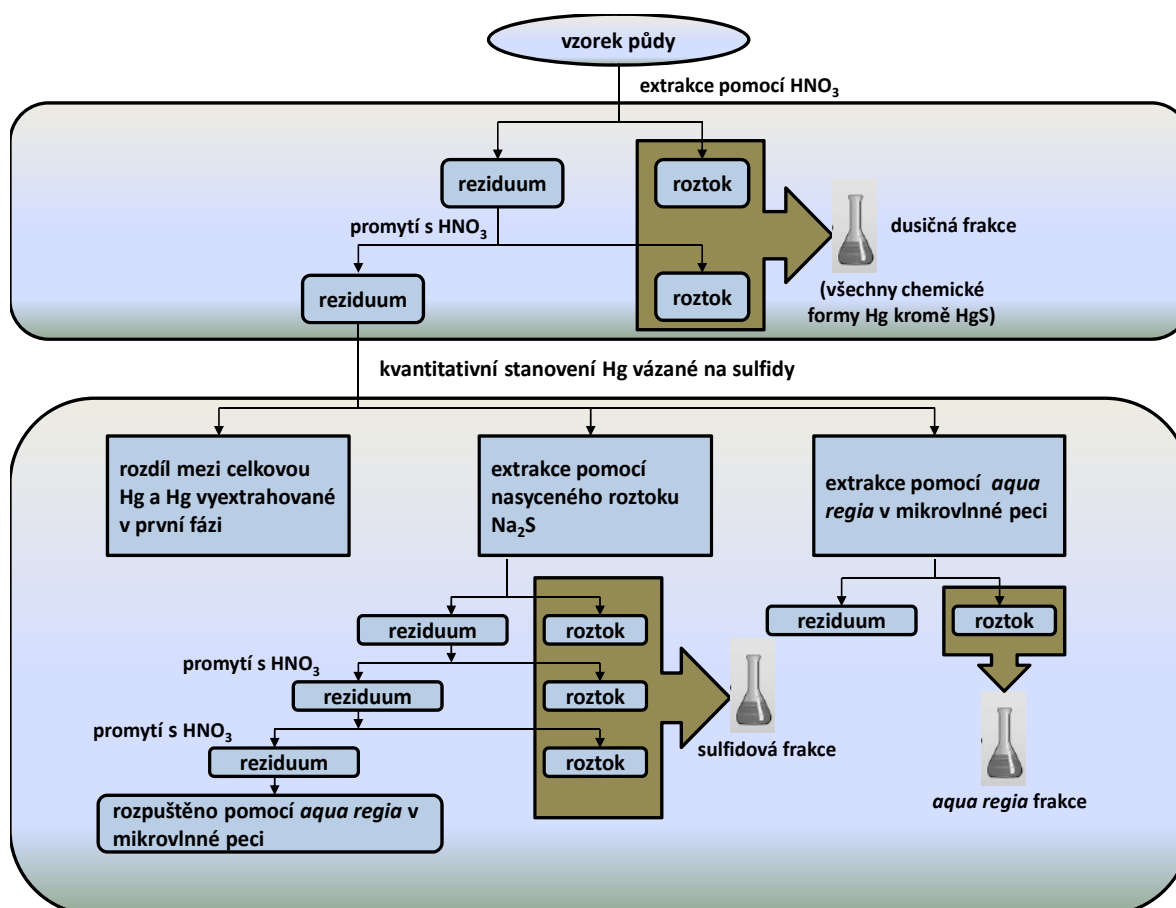
2.2.2.1 Frakce asociované se sulfidy

Všeobecně se uznává, že anorganické specie rtuti jsou méně toxické než rtuť vyskytující se v podobě vázané na organickou hmotu. V tomto ohledu je rtuť v cinabaritu (HgS) známá jako jedna z nejstabilnějších forem rtuti, kdy i při vysokých koncentračních hodnotách nepředstavuje vážnější nebezpečí pro své okolí (Liu a kol. 2012).

Fernández-Martínez a Rucandio (2003) použili při speciální analýze vzorků půdy pocházející z oblasti Almadén (Španělsko) sekvenční extrakci za účelem kvantitativního zjištění množství rtuti vázané na sulfidy. Analýza byla provedena ve dvou fázích. První spočívala v loužení vzorku pomocí HNO_3 , kdy dochází k uvolnění většiny chemických forem rtuti kromě HgS . Ve druhé fázi bylo přistoupeno ke třem různým procedurám vedoucím k určení množství rtuti v cinabaritu:

- (i) extrakcí nasyceného roztoku Na_2S rezidua z první fáze
- (ii) rozpuštěním zbývající rtuti pomocí *aqua regia* (lučavka královská) v mikrovlnné peci
- (iii) kvantifikací rozdílu mezi celkovým obsahem Hg a množstvím Hg extrahované v první fázi

Všechny tři postupy dosáhly srovnatelných výsledků. Obr. 3. popisuje postup celé analýzy.



Obr. 3. Schéma SEA podle Fernández-Martínez a Rucandio (2003).

2.2.2.2 Specie rtuti v marinních sedimentech

Sedimenty patří k nejzajímavějším a nejvíce zkoumaným přírodním materiálům. V oblasti problematiky rtuti se u sedimentů (především marinních) věnovala pozornost hlavně organickým formám rtuti. Sakamoto a kol. (1992) patřili mezi první, kdo se pokusili, u marinních sedimentů, stanovit kromě organické také anorganickou specii rtuti (Hg oxidy a sulfidy). Autory navržené schéma extrakce bylo následující: Nejdříve se pro zjištění první frakce (organická Hg) na 1-5g vzorku nechalo působit 20 ml chloroformu (CHCl_3). Do takto získaného supernatantu se ještě přidalo 3 ml 0,01M thiosíranu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Frakce vázaná na oxidy se loužila v 10 ml 0,05 M kyseliny sírové (H_2SO_4). Na stanovení HgS se přistoupilo přidáním 0,5 g chloridu měďného (CuCl) společně s 20ml 1 M HCl obsahující 3% NaCl. Závěrem se zbytková rtuť měřila ve vysušeném reziduu.

2.2.2.3 Kompletní speciační analýza pro pevné vzorky

Fernández-Martínez a Rucandio (2013) ve své práci navrhuje jednu z nejnovějších a pravděpodobně i nejzdařilejších sekvenčních extrakčních analýz, která dokáže v pevných vzorcích rozlišit a kvantifikovat čtyři základní specie rtuti v půdách:

- (i) labilně (slabě) vázaná rtuť
- (ii) rtuť přítomná v organických komplexech (zejména huminové a fulvo komplexy)
- (iii) elementární rtuť a rtuť vázanou na krystalické oxidy
- (iv) HgS a další odolné specie s pevně vázanou rtutí

Hlavní výhoda této metody se opírá o rozšíření jednotlivých frakcionačních kroků tak, aby zahrnovaly nejvíce relevantní fáze vázající Hg, jež se vyskytují v kontaminovaných oblastech. Podrobný experimentální protokol je znázorněn na schématu Tab. 2.

Tab. 2. Experimentální protokol podle Fernández-Martínez a Rucandio (2013).

krok	extrakční činidlo	čas
1	20 ml 0,2 M HNO_3	2 h na třepačce (35 o/m) + každých 30 min bylo kombinováno s 15 min ultrazvukovou lázeň (50°C)
2	10 ml 0,1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	
3	20 ml 50% HNO_3	21 h na třepačce (35 otáček za minutu)
4	10 ml 0,03 M KI v 50% HCl	1 min míchat + 45 min ultrazvuková lázeň ($70\pm 2^\circ\text{C}$)

Z výše uvedených příkladů SEA je zřejmé, že problematice sekvenční extrakce na stanovení speciace rtuti je věnováno mnoho studií. Nicméně je nutno podotknout, že takto provedené analýzy neposkytují nic jiného než opět pouze operačně definované frakce.

Nevýhoda rovněž spočívá v jejich nesjednocenosti, tedy nutnosti použití rozdílných sad chemických činidel. Jednotlivé analýzy se také liší svými nadefinovanými experimentálními podmínkami, tj. různé koncentrace činidel, čas loužení, způsob loužení a odlišné pracovní teploty. Pro srovnání jsou v Tab. 3. uvedeny experimentální podmínky třech sekvenčních extrakcí. Barevně vyznačené oblasti ukazují vzájemně odpovídající si frakce jednotlivých extrakcí, u kterých lze porovnat postup jejich analytického stanovení různými autory. Předložené srovnání názorně poukazuje na problematiku značné rozmanitosti experimentálních protokolů určených ke stanovení speciace rtuti v pevných vzorcích.

Z toho vyplývá absence možnosti porovnání dosažených výsledků napříč vědeckou komunitou, která snad i proto ještě ne zcela uznává sekvenční extrakční analýzy stanovující formy Hg za dostatečně věrohodné a prokazatelně fungující.

Tab. 3. Porovnání sekvenčních extrakcí na určení specií rtuti ve vzorcích půdy (Reis a kol. 2010; Kocman a kol. 2004; Miller a kol. 1995).

Reis a kol. 2010 stanoveny 3 frakce	Kocman a kol. 2004 stanoveny 6 frakcí	Miller a kol. 1995 stanoveny 5 frakcí
MOBILNÍ FRAKCE extrakční činidlo: 1:1 (v:v)/2% HCl:10% etanol popis extrakce: 1,0-2,0 g vzorku se louží ve 2,5 ml ex.č. za stálého třepání (2 min), pH udržováno s HCl na 1,5-3. Ultrazvuková lázeň při 20 °C (7 min), dále následovalo užití centrifugy (3200/o.m./5 min). Opakováno 3x. Reziduum propláchnuto ve 2,5 ml vody (třepáno 2 min).	Pro všechny kroky extrakce platilo 1:100 (w:v), VZ byly ponechány na třepačce (250 o.m./18 ± 4h). Mezi jednotlivými kroky provedena centrifugace (3800 o.m./10 min.) a filtrace.	VODOU ROZPUSTNÁ FRAKCE (HgCl ₂ , ..) extrakční činidlo: deionizovaná voda
	VODOU ROZPUSTNÁ FRAKCE extrakční činidlo: deionizovaná voda popis extrakce: 1 g vzorku loužen ve 100 ml e.č.,	FRAKCE VÁZANÁ NA ORGANICKOU HMOTU (CH ₃ HgCl, ..) extrakční činidlo: toluen
SEMI-MOBILNÍ FRAKCE extrakční činidlo: 1:2 (v:v)/HNO ₃ :H ₂ O popis extrakce: Reziduum s 5 ml ex.č. se protřepe a vloží do pískové lázně (95±2 °C/20 min) zabránit ztrátě volatilní rtuť. Po vychladnutí na 20 °C, centrifuga (3500 o.m./5 min). Reziduum bylo propláchnuto v 5 ml vody.	FRAKCE ROZPUSTNÁ ŽALUDEČNÍMI ŠTÁVAMI extrakční činidlo: 0,1 M HOAc + 0,01 M HCl popis extrakce: udržováno pH=2	FRAKCE ROZPUSTNÁ V KYSELINÁCH * (HgO, ..) extrakční činidlo: 0,2 M HNO ₃
	FRAKCE VÁZANÁ NA ORGANICKOU HMOTU extrakční činidlo: 1 M KOH	FRAKCE ROZPUSTNÁ V HNO₃ * (Hg, -) extrakční činidlo: 1:3 (v:v)/ HNO ₃ :H ₂ O
NEMOBILNÍ FRAKCE extrakční činidlo: 1:6:7 (v:v:v)/HCl:HNO ₃ :H ₂ O popis extrakce: Stejný jako v případě semi-mobilní frakce.	ELEMENTÁRNÍ Hg extrakční činidlo: 12 M HNO ₃	FRAKCE ROZPUSTNÁ V HNO₃/HCl * (HgS, ..) extrakční činidlo: 1:6:17/ HCl:HNO ₃ :H ₂ O
Zbylé reziduum bylo usušeno při 40 °C. Analýza obsahu Hg byla provedena na přístroji AMA - 254.	RTUŤ VÁZANÁ NA SULFIDY extrakční činidlo: aqua regia	* Extrakce provedena při 95 °C po dobu 30 min.
	REZIDUÁLNÍ FRAKCE extrakční činidlo: HNO ₃ , HF, HCl	

2.3 Speciační analýza pomocí thermodesorpce (TD)

Thermodesorpční technika analýzy rtuti na pevných vzorcích je založena na řízeném zahřívání vzorku v proudu nosného plynu. Během zahřívání dochází při určitých teplotách k uvolňování jednotlivých forem rtuti nebo jejích sloučenin ze vzorku do plynné fáze. Nosným plynem jsou tyto látky transportovány k detekci.

Tato technika speciační analýzy se postupně stává často používanou metodou a to zejména pro svoji jednoduchost, efektivnost a v neposlední řadě i ekonomičnost (Reis a kol. 2012).

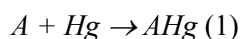
Nicméně i zde rozdílné operativní podmínky představují, vedle překrývajících signálů více specií, hlavní úskalí thermodesorpční techniky, které tudíž brání nezbytnému objektivnímu srovnání dosažených výsledků. Na druhou stranu se již objevují první náznaky možné standardizace experimentálních podmínek a uspořádání. V práci Reis a kol. (2012) autoři navrhuji překonání tohoto nedostatku používáním přístroje AMA 254, kdy by se teplota spalování vzorku mohla regulovat množstvím aktivních pecí.

2.4 Rovnovážná konstanta a její výpočet z experimentálních dat

Hodnocení rizik např. v oblastech kontaminovaných rtutí bylo dosud založeno na odhadu, která specie Hg je přítomna, učiněném na základě sekvenční extrakce vzorku. Je nutno poukázat na nedostatek takového přístupu, neboť výsledkem jsou pouze operačně definované frakce bez možnosti kvantitativního vyhodnocení interakce, s níž je rtuť ve vzorku vázána. Informačně bohatším parametrem by v dané situaci bylo kvantitativní vyjádření uvedené interakce číselnou hodnotou.

2.4.1 Termodynamický popis vazby kovového kationtu na pevný nosič

Podle poznatků fyzikální chemie lze na interakci mezi kovovým kationtem, reprezentovaným např. iontem rtuťnatým, a pevným nosičem s vazebným místem pro tento kationt, reprezentovaným například půdou, pohlížet jako na chemickou reakci, u které se ustavuje rovnováha (Atkins a de Paula 2002; Moore 1979). Takovou chemickou reakci můžeme nejobecněji zapsat rovnicí (1).



(V rovnici jsou pro přehlednost vynechány náboje částic.)

Kde A znamená pevný nosič s vazebným místem, Hg rtuť uvolněnou do kapalně fáze a symbol AHg označuje komplex mezi nosičem a kovovým kationtem, tedy specii rtuti přítomnou v pevném nosiči. K popisu situace se poté hodí například rovnovážná konstanta uvedené reakce, kterou lze v nejobecnější formulaci zapsat matematickým výrazem (2).

$$K = [Hg][A]/[AHg] \quad (2)$$

Výrazy v hranatých závorkách označují rovnovážné koncentrace jednotlivých specií. Uvedená rovnovážná konstanta K je kvantitativní termodynamickou mírou, danou afinitou rtuti k danému typu

vazebných míst v půdě. Určuje, jak pevně je rtuť ve vzorku vázána. Protože se jedná o termodynamicky definovaný parametr, existuje i jednoduchý vztah mezi K a afinitou reakce.

V případě, že pevný nosič bude obsahovat více odlišných typů vazebných míst, lišících se afinitou ke kovovému kationtu, je možné přímočaře definovat další rovnovážnou konstantu či konstanty K .

2.4.2 Vztah rovnovážné konstanty k problematice sekvenčních extrakcí

Sekvenční extrakce si dosud kladla za cíl identifikovat, jak velké množství analytu se v jistém extrakčním kroku uvolní. Takto byly zavedeny operačně definované frakce analytu, počet zaznamenaných frakcí byl podmíněn úvahou autora. Při vhodné volbě podmínek bylo možno usuzovat, jakým typům vazebných míst uvolněná frakce analytu odpovídá. V procesu nebylo možno zaručit, že právě použité podmínky jsou postačující k uvolnění analytu z jednoho typu vazebných míst, že nedochází k neúplné extrakci nebo překrývání frakcí. Neexistovala kvantitativní míra, jež by popisovala afinitu, s jakou je analyt poután na nosiči, pouze na základě empirickém bylo možno odhadovat, jak velké množství rtuti je ve vzorku vázáno na vazebných místech s určitými fyzikálně chemickými charakteristikami.

V předkládané diplomové práci tedy nově pohlížíme na sekvenční extrakci jako na proces, který má určit frakce rtuti vázané na pevném nosiči s určitými, předem zvolenými konstantami K . Tento přístup je:

- (i) konstrukce jednotlivých kroků sekvenční extrakce pro rtuť na základě TD
- (ii) poskytuje kvantitativní data o množství Hg vázané s určitou afinitou na nosič a uvolněné za jistých podmínek
- (iii) snadné pro výpočty, geochemické modelování, analýzu rizik

2.5 Stanovení rtuti v kapalných a pevných vzorcích

Stanovení rtuti v kapalných a pevných vzorcích představuje stěžejní analytickou techniku používanou v rámci předkládané práce. Pro stanovení rtuti v kapalných vzorcích je možno využít celou řadu technik. Většina využívá snadnou redukci rtuti do atomárního stavu a spektroskopické chování získané páry rtuti.

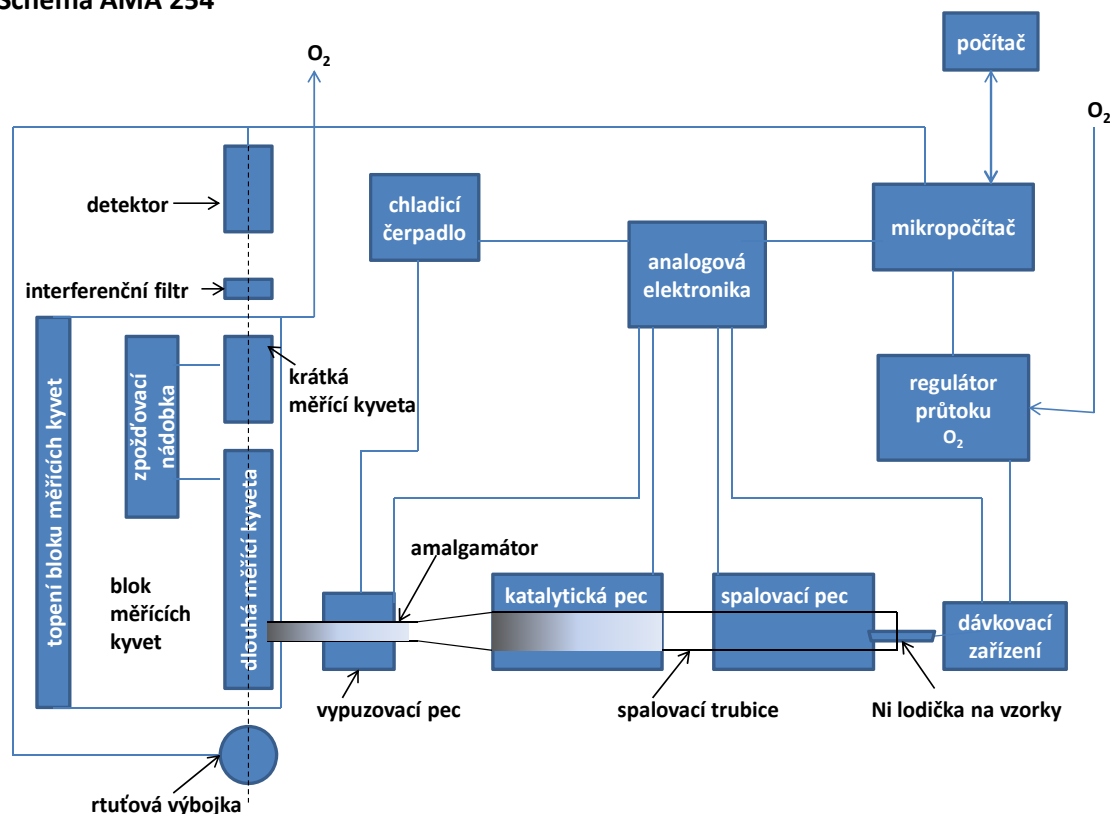
Nejběžnějšími analytickými technikami jsou AAS (atomová absorpční spektroskopie) v plameni nebo na kyvetě a AFS (atomová fluorescenční spektroskopie). Je možné využít i technik ICP EOS nebo ICP MS. Postupy založené na prosté technice AAS nalézají použití spíše při rutinní analýze sérií podobných vzorků, s jednoduchou matricí. Dosahují detekčních limitů 0,02 ppm pro plamenové uspořádání, resp. 0,01 ppm pro uspořádání s kyvetou. Technika AFS využívá fluorescence páry rtuti za nepřítomnosti zhášecích agens (kyslíku, organických látek atd.). Výhodou AFS je mimořádná citlivost stanovení (detekční limit pod 0,5 ppt rtuti ve vzorku), velkou nevýhodou je náročná příprava vzorku (požadavky na zpracování, nepřítomnost solí, organických látek, mnoha chemických specií rušících vývoj páry rtuti). Techniky ICP EOS či ICP MS je možno s výhodou využít při stanovení

zředěných roztoků s obsahem rtuti, avšak s nízkým obsahem solí, úskalím zůstávají matricové efekty, efekty pozadí či sorpce analytu v přístrojích. Dosahované detekční limity činí 0,01 ppm Hg pro ICP EOS (axiální plazma), resp. 0,2 ppb Hg pro ICP MS (manuál k přístroji IRIS Intrepid II). Velmi problematické je ve výše uvedených technikách přímé měření zasolených vzorků. Potíže vznikají v důsledku ovlivnění zmlžovacích charakteristik kapalného vzorku, ionizace v plameni nebo plazmě, v případě AFS i v důsledku ovlivnění chemických reakcí v metodice využívaných technik (Jelínek a kol. 2008). Přímé měření pevného vzorku metodou AFS dosud není možné. Z výše uvedených důvodů žádná ze jmenovaných technik není příhodná při realizaci diplomové práce.

Vzhledem k unikátním vlastnostem rtuti, hlavně snadné tvorbě atomové páry rtuti, je možno pracovat rovněž technikou CV-AAS, tedy *cold-vapour atomic absorption spectroscopy*. Tato technika je implementována například v komerčně dostupném přístroji AMA 254.

AMA 254 (*Advanced Mercury Analyser*) je jednoúčelový atomový absorpční spektrometr pro stanovení rtuti. Tento přístroj, jehož schémata je znázorněno na Obr. 4., pracuje na principu generování studených par kovové rtuti.

Schéma AMA 254



Obr. 4. Schéma analytického přístroje AMA 254 (manuál k přístroji AMA 254).

Výhodou přístroje je skutečnost, že dokáže analyzovat obsah rtuti v pevných i kapalných vzorcích bez předchozí úpravy. Tím je omezena či zcela eliminována možnost kontaminace vzorku, úniku analytu apod., a dále odpadají časově náročné a pracné úpravy vzorku před analýzou.

Stanovení rtuti probíhá ve třech fázích v atmosféře proudícího kyslíku, který slouží jako spalovací medium a zároveň jako nosný plyn. V první fázi analýzy dochází k rozkladu vzorku. Během této fáze je vzorek o známém objemu odměřeném automatickou pipetou nebo o známé hmotnosti umístěn na niklovou lodičku, která je následně zavedena do křemenné spalovací trubice. Řízeným ohřevem ve spalovací peci dosahuje teplota, pomocí externí cívky, zhruba 750°C. Zde dochází k vysušení a termickému rozkladu vzorku přeměnou na plynné fáze (např. $\text{HgO} \rightarrow \text{Hg}^0 + \text{O}_2$, organická hmota se přemění na CO_2 atd.), které jsou dále transportovány v nosném plynu do zadní části křemenné spalovací trubice, kde se nachází katalytická směs (zřejmě na bázi $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$). Tato oblast přístroje má za úkol zachytit všechny přítomné interferující nečistoty (např. popel, vlhkost, halogeny a další). Následující fází je sběr (záchyt) uvolněné rtuti a její zakoncentrování. Plyny obsahující rtuť prochází amalgamátorem, který představuje malá křemenná trubice obsahující pozlacené keramické destičky. Vlivem silné afinity zlata ke rtuti a mnohem nižší teplotě v prostoru amalgamátoru než během procesu dekompozice vzorku, je amalgamátor schopen zachytit veškerou procházející rtuť. Tato rtuť se při třetí fázi analýzy zahřátím amalgamátoru na zhruba 900°C opět v podobě páry uvolní a jako čistá rtuťová pára prochází do měřicích kyvet, ve kterých je proměřena absorpce UV záření na 253.7 nm a následně je kvantifikován obsah rtuti.

Vzhledem k očekávaným charakteristikám vzorků v této diplomové práci, jako je předpokládaný obsah rtuti (200-600 ng/g), veliké zasolení některých roztoků a relativně velký počet vzorků se jeví využití metody CV AAS na přístroji AMA 254 jako velmi výhodné.

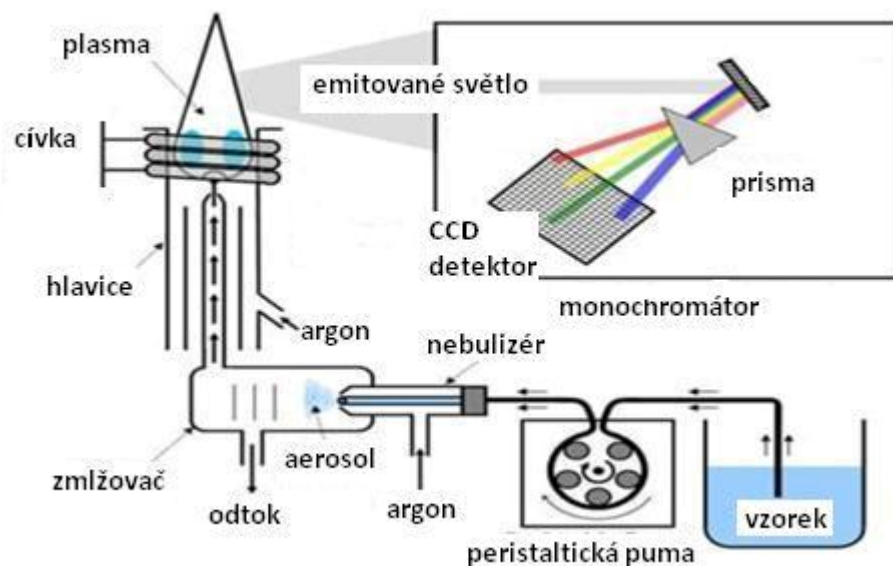
2.6 Analýza vzorku pomocí rentgenové difrakce

Fázová analýza vzorku byla provedena rentgenovou difrakcí na přístroji BRUKER D8 DISCOVER s detektorem LYNXEYE.

K rentgenové difrakci dochází při interakci rentgenového záření s hmotou, za předpokladu splnění Braggovy podmínky tj. $n\lambda = 2d\sin\Theta$ (λ -vlnová délka daného rentgenového záření (v pm), d -mřížková konstanta, jedná se o vzdálenost mezi sousedními rovinami krystalu (v pm), Θ -úhel dopadajícího paprsku rentgenového záření s rovinou krystalu (theta) a n -je celé číslo vyjadřující, o kolik násobků vlnové délky je jeden paprsek vůči druhému zpožděn (řád interference resp. difrakce)). Braggova rovnice popisuje difrakci jako odraz rentgenového záření na strukturních rovinách krystalu. Můžeme tedy říci, že rentgenové difrakce dosáhneme u vzorků, jejichž struktura vykazuje periodické uspořádání atomů, na které bude pod daným úhlem dopadat rentgenové záření. Tím se vytvoří difrakční obraz, který se znázorní pomocí detektoru počítače pulsů v podobě difraktogramu.

2.7 Chemická analýza obsahu makroelementů na ICP OES

Chemická analýza studovaného vzorku půdy pro stanovení makroelementů (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P a S) byla provedena na přístroji ICP OES značky IRIS Intrepid II od výrobce Thermo Fischer. Schéma přístroje ICP OES je znázorněno na Obr. 5.



Obr. 5. Schéma analytického přístroje ICP OES (upraveno podle www.rohs-cmet.in).

Emisní optická spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem, ICP OES, je analytická metoda, která využívá energetické změny atomů prvků v plazmovém výboji při teplotách přibližně 10 000 K. Po uvedení vzorku do plazmy dochází nejprve k odpaření vzorku, dále k atomizaci komponent a následně ionizaci atomů prvků přítomných ve vzorku, spojené s přechodem do vyšších energetických excitovaných stavů. Atomy prvků následně přecházejí zpět do stavu základního. Během tohoto přechodu vyzařují záření na zcela určitých spektrálních čarách, které jsou zachyceny a po průchodu optickým systémem přístroje detekovány na optickém detektoru. Jelikož každý prvek má své charakteristické spektrální čáry, je tato spektroskopická analytická metoda vhodná pro zjištění přítomnosti a kvantifikaci množství řady základních prvků, jak je vidět v Tab. 4.

Tab. 4. Světle označené prvky lze běžně analyzovat technikou ICP OES, zelené hůře a prvky v modrém poli identifikovat nelze. Hlavním důvodem jsou malé koncentrace, které jsou často pod detekčním limitem přístroje (Jelínek a kol. 2008).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U												

2.8 Výběr extrakčního činidla

Výběr vhodného extrakčního činidla je zcela zásadní pro správnost, proveditelnost, ekonomičnost a názornost jakéhokoliv experimentu. Pro účel této diplomové práce bylo nutné získat chemickou látku, která splňovala především následující požadavky:

- Probíhající desorpce (vyluhování) Hg ze vzorku půdy při velkém rozdílu koncentrací extrakčního činidla.
- Ochota reagovat (vytvářet komplexy) s Hg^{2+} .
- Pro udržení stálé hodnoty pH by se mělo jednat o sůl silné kyseliny nebo silné báze.
- Snadná dostupnost činidla a jeho přijatelná cena.

Výše zmíněné požadavky splňují halogenidy, tj. dvouprvkové sloučeniny halogenů (F, Cl, Br, I). Lze to podložit údaji pramenících z jejich vlastností a to zejména (Greenwood a Earnshaw 1993):

- Jsou jednou záporně nabité.
- Vždy úplně disociované.
- S Hg^{2+} vytváří komplexy (Tab. 5.) o známých tabulkových rovnovážných konstantách K ($1/\beta$) (Tab. 6.).

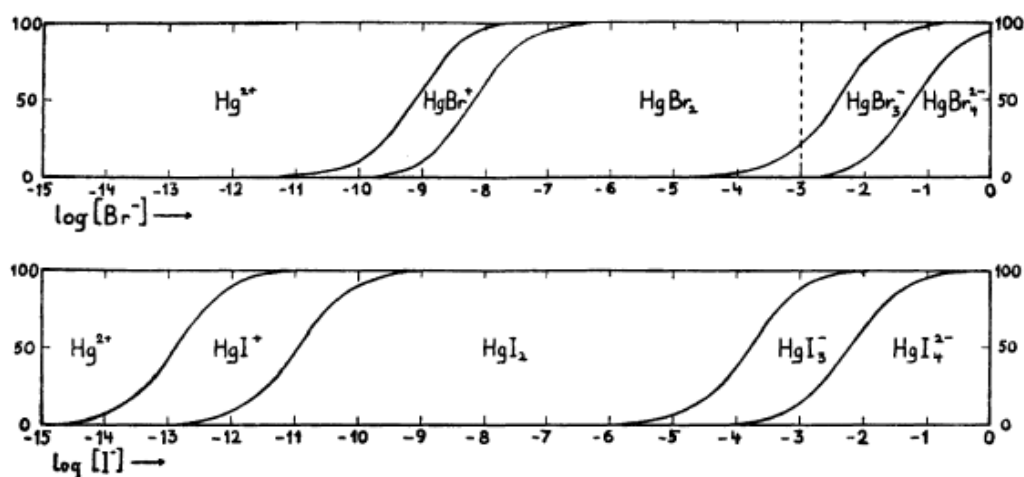
Tab. 5. Komplexy Hg^{2+} s halogeny ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (Sillén 1949; Smith a Martell 1976).

$\text{Hg}^{2+} + \text{X}^- \leftrightarrow \text{HgX}^+$	$\beta_1 = [\text{HgX}^+]/([\text{Hg}^{2+}][\text{X}^-])$
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{X}^- \leftrightarrow \text{HgX}_2$	$\beta_2 = [\text{HgX}_2]/([\text{Hg}^{2+}][\text{X}^-]^2)$
$\text{Hg}^{2+} + 3\text{X}^- \leftrightarrow \text{HgX}_3^-$	$\beta_3 = [\text{HgX}_3^-]/([\text{Hg}^{2+}][\text{X}^-]^3)$
$\text{Hg}^{2+} + 4\text{X}^- \leftrightarrow \text{HgX}_4^{2-}$	$\beta_4 = [\text{HgX}_4^{2-}]/([\text{Hg}^{2+}][\text{X}^-]^4)$

Tab. 6. Hodnoty rovnovážných konstant komplexů Hg^{2+} s Br^- , I^- a SCN^- (Sillén 1949; Smith a Martell 1976).

	Br^-	I^-	SCN^-
$\log \beta_1$	$9,05 \pm 0,03$	$12,87 \pm 0,03$	-
$\log \beta_2$	$17,33 \pm 0,04$	$23,82 \pm 0,04$	16,43
$\log \beta_3$	$19,74 \pm 0,11$	$27,60 \pm 0,14$	19,14
$\log \beta_4$	$21,00 \pm 0,03$	$29,83 \pm 0,02$	$21,2 \pm 0,10$

Obr. 6. znázorňuje distribuci jednotlivých komplexů specíe Hg^{2+} s Br^- a I^- v závislosti na koncentraci aniontu v roztoku bez ohledu na množství uvolněné rtuti. Například u koncentrace $[\text{Br}^-]=10^{-3}$, čárkovaná čára, je vidět 30% zastoupení HgBr_3^- a 70% zastoupení HgBr_2 (Sillén 1949).



Obr. 6. Distribuce Hg^{2+} v komplexech s Br^- a I^- v závislosti na koncentraci aniontu. Převzato od Sillén 1949.

Také skutečnost, že halogeny pochází z jedné skupiny periodické soustavy prvků, skýtá možnost názorného srovnání s ohledem na jejich fyzikálně-chemické vlastnosti, např. velikost částice či elektronegativita, které kromě jiného udávají tvrdý či měkký charakter z pohledu konceptu tvrdých a měkkých kyselin podle Ralph Pearson (HSAB Hard/Soft Acid/Base). Jedná se o velice účinnou kvalitativní teorii, umožňující předpovědět tvorbu komplexů ze směsi potenciálních Lewisových kyselin a bází. Základní předpoklad HSAB teorie je velmi jednoduchý, tvrdé kyseliny preferují tvrdé

báze a měkké kyseliny tvoří ochotněji komplexy s měkkými bázemi (Pearson 1963, 1968). Z pohledu halogenů je fluor tvrdá báze, které jsou obecně charakterizované vysokou elektronegativitou (3,4-4) a relativně malou velikostí částice. Kombinace těchto dvou vlastností má za následek existenci nepolarizovatelného elektronového oblaku obklopujícího jádro atomu. Zmíněná tvrdost u halogenů klesá od F^- po I^- , kdy je I^- již zástupcem měkké báze. Měkkými bázemi se rozumí veliká částice s velkým počtem elektronů, přičemž některé z nich se mohou vyskytovat poměrně daleko od jádra. K predikování tvorby komplexů halogenů s Hg^{2+} je také nutno přiřadit rtuťnatý iont do příslušné kategorie kyselin. Opět se jedná o velkou částici s nízkým nábojem, střední elektronegativitou (1,9-2,5) a nízkým ionizačním potenciálem. Podle HSAB teorie je toto charakteristické pro měkké kyseliny.

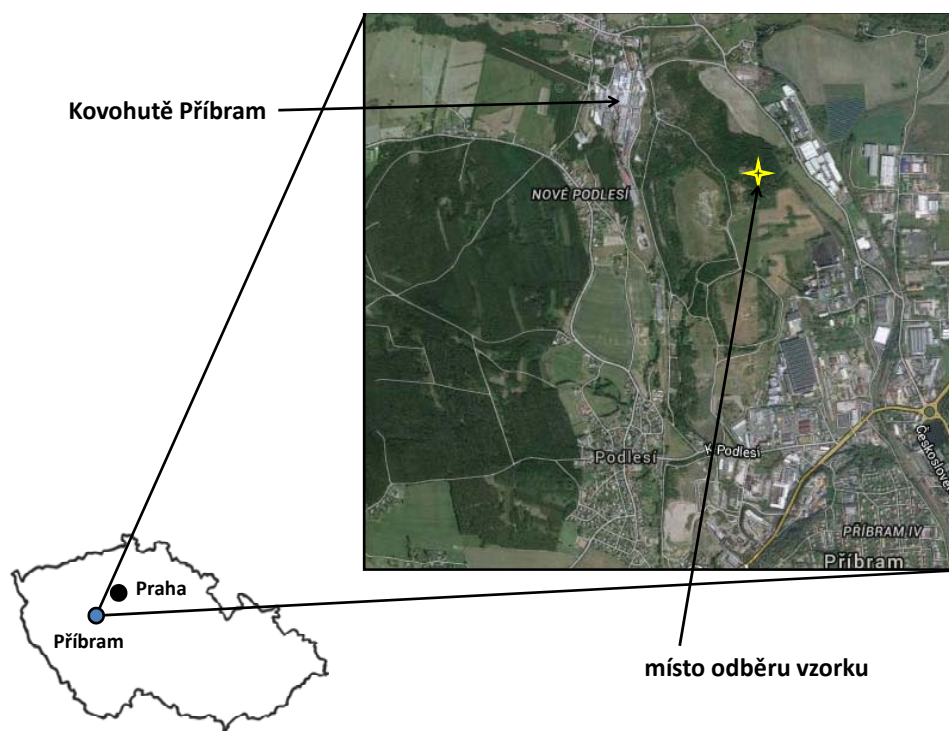
Dále se nabízelo užití pseudohalogenidů pro jejich obdobné vlastnosti a chemismus s halogenidy. Konkrétně byl použit thiokyanatan (SCN^-). Kationtovou pozici v extrakčním činidle zaujímaly kationt draslíku (K^+) a amonný kationt (NH_4^+).

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Popis lokality

Koordináty místa odběru vzorku půdy jsou $49^{\circ}42'10.8''\text{N}$ - $13^{\circ}59'32.0''\text{E}$. Lokalita se nachází na SZ okraji města Příbram na JV od podniku Kovohutě Příbram (Obr. 7.). Místo odběru vzorku se nalézá ve smrkovém porostu v mírném východním svahu.

Větší část okolí města Příbram je geologicky situována ve vnějším kontaktu středočeského plutonického komplexu s horninami Barrandienu. Samotná lokalita se nachází na hranici hornin svrchního proterozoika kralupsko-zbraslavské skupiny (reprezentovaného drobami a břidlicemi) a kambrických sedimentů (pískovce a slepence). Půdní typ v místě odběru byl podle taxonomického klasifikačního systému půd ČR určen jako kambizem dystriická.



Obr. 7. Lokalita místa odběru studovaného vzorku půdy.

3.2 Způsob odběru a zpracování vzorku

Vzorek byl získán z kopané sondy procházející půdním profilem na lokalitě. Byl odebrán svrchní horizont B v hloubce 10-20 cm. Odebraný vzorek o hmotnosti cca 2 kg byl usušen na vzduchu za laboratorní teploty v proudě vzduchu zbaveného prachu ve flowboxu. Usušený vzorek byl dále přesítován přes síto s velikostí oka 1,4 mm, podsítná frakce byla homogenizována kvartací. Zpracovaný vzorek o hmotnosti cca 1 kg byl převeden do plastové zásobní lahve s širokým hrdlem, odkud se odebírala příslušná množství na jednotlivé analýzy.

3.3 Fázová analýza rentgenovou difrakcí

Pracovní podmínky, které byly nastaveny pro měření vzorku:

- byla použita měděná rentgenová lampa, z které vycházelo rentgenové záření o vlnové délce 1,5418 Å
- napětí 40 kV a proud 40 mA
- velikost štěrby - 0,1 mm
- úhel difrakce 2Θ (theta) byl snímán v intervalu 3-80 stupňů
- krok měření byl 0,02 stupně
- doba měření v jednom kroku byla 0,5 sekundy

Analytické jemnosti pevného vzorku se docílilo mletím v achátových planetárních mlýnech. Takto zpracovaný vzorek se nanas na křemenné sklíčko, kde se za pomoci ethanolu rovnoměrně rozetřel po celé ploše sklíčka. Získaný difraktogram byl vyhodnocen softwarem DIFRACT EVALUATION.

3.4 Chemická analýza obsahu makroelementů na ICP OES

Před samotnou analýzou bylo nutné vzorek půdy homogenizovat a zmineralizovat. Homogenizace byla provedena mletím v achátovém planetovém mlýně.

Celkem se provedly tři nezávislé repliky. Známa navážka vzorku (přibližně přesně 170 mg) analytické jemnosti se v teflonovém kelímku společně s koncentrovanou kyselinou dusičnou (HNO_3), 10 ml, zahřívala při teplotě 125°C po dobu dvou hodin. Vzorek byl odpařen k suchu, následně bylo přidáno 5 ml koncentrované kyseliny fluorovodíkové (HF) a vzorek byl v digestoři odkuřován k suchu při teplotě topné desky 150°C. V dalším kroku bylo odkuřování opakováno se směsí 2 ml HF a 2 ml koncentrované kyseliny chloristé (HClO_4). Zbytek byl ještě odkuřován s přidavkem 5 ml koncentrované kyseliny chloristé při teplotě topné desky 200°C do ukončení vývoje bílých dýmů. Zbytek byl rozpuštěn ve 2 procentní kyselině chlorovodíkové (HCl) a doplněn na 100 ml v odměrné baňce.

Pomocí HNO_3 byla ze vzorku odstraněna organická hmota za vzniku oxidu dusného (NO_2) a dalších oxidů dusíku. Následně HF rozložila křemičitany, které vážou většinu makrokomponentů. Tímto krokem křemík ve formě SiF_4 ze vzorku vytěká. Fluoridy, které vznikly přidáním HF, reagují s HClO_4 . Ta je zpět převádí na HF, která z roztoku vytěká. Poslední kyselina, kyselina chlorovodíková, užitá v procesu mineralizace vzorku pomáhá rozpustit zbytky chloristanů.

Posledním krokem je přefiltrování získaného roztoku přes filtrační papír, k odstranění případných pevných částí, z důvodu možného poškození měřicího přístroje.

3.5 Procedura vedení extrakce – loužící testy

V plastové zkumavce s konickým dnem typu Falcon o objemu 50 ml byl připraven zásobní roztok příslušného halogenidu či pseudohalogenidu draselného nebo amonného o koncentracích uvedených v Tab. 7.

Tab. 7. Použité roztoky extrakčních činidel KI, KBr, NH_4I , NH_4SCN a KSCN. Koncentrace roztoků jsou udány v mol/L.

KBr	KI	NH_4I	NH_4SCN	KI + 1 M KNO_3
0,01	0,001	0,001	0,03	0,0001
0,05	0,003	0,005	0,05	0,0005
0,1	0,005	0,01	0,1	0,001
0,2	0,008	0,03	0,2	0,005
0,3	0,01	0,05	0,3	0,01
0,4	0,02	0,08	0,5	0,05
0,5	0,03	0,1	1	0,08
0,6	0,04	0,3	2	0,1
0,7	0,06	0,5	3	0,5
0,8	0,1	1	4	1
1	0,2	2	5	1,5
1,5	0,5	3		2
2	1	4		3
2,5	2			4
3	3			5
3,5	4			
4	5			

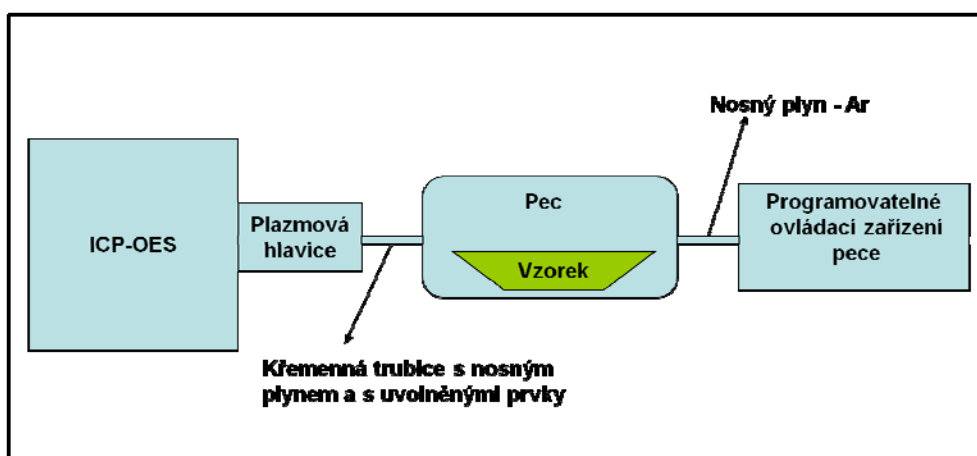
Extrakce byly prováděny se 25 ml roztoku v nádobkách typu Falcon. Do odměřených roztoků byla vnesena navážka 2,00 g studovaného vzorku. Vzorek byl uzavřen dobře těsnící plastovou šroubovací zátkou a třepán na třepačce ve tmě při pokojové teplotě po dobu 24 h. Následně byl vzorek centrifugován po 5 min při 40 000 ot/min. Supernatant, prakticky prostý pevné fáze, byl odlit do plastové zkumavky. Vzorek pro stanovení obsahu rtuti v kapalně fázi byl získán filtrací supernatantu přes filtr RC o porositě 0,45 μm . Stanovení obsahu rtuti bylo provedeno bezprostředně po oddělení a filtraci supernatantu, žádná stabilizace proto nebyla používána. Obsah rtuti byl stanoven na přístroji AMA 254 nebo při nízkých koncentracích na přístroji PSA. Přesnost a správnost měření byla kontrolována pomocí referenčního materiálu Metranal 31 light sandy soil (No. 7001, Analytika Praha) s certifikovaným obsahem $\text{Hg } 87 \pm 6 \mu\text{g/kg}$. Naměřené koncentrace na referenčním materiálu se shodovaly s certifikovanou hodnotou v rámci udané nejistoty.

3.6 Speciační analýza rtuti v pevné fázi technikou thermodesorpce – detekce signálu na ICP OES

Experimentální uspořádání thermodesorpčního zařízení je patrné ze schématu na Obr. 8. Zařízení sestává z trubkové pece osazené křemennou trubicí a programovatelného regulátoru, vyrobeno firmou CLASIC. Do křemenné pece je souose vložena pracovní křemenná trubice, do které je vkládán vzorek na niklové lodičce. Vhodná navážka vzorku závisí na obsahu rtuti, pro sledovaný vzorek půdy byly použity navážky 0,2 g resp. 0,5 g.

Přímo pod místem, kde je umístěna lodička, je v peci instalován řídicí termočlánek systému. Pracovní trubice je na obou koncích opatřena normalizovanými zábrusy. Je připojena na vstup nosného plynu a na výstup do ICP hořáku. Jako nosný plyn je použitý argon v konstantním průtoku 2,5 l/min. Pec byla v průběhu desorpčního experimentu zahřívána konstantní rychlostí 60°C/min.

Vystupující specie rtuti jsou vedeny krátkou křemennou spojkou do ICP EOS, přístroj Intrepid DUO II. Tato technika slouží primárně k detekci specií rtuti, s možností detekce i dalších vystupujících prvků. Detekce byla provedena s užitím programového vybavení pro sledování časových závislostí. Byly použity parametry: doba snímání 600 s, celkově bylo snímáno 300 bodů. Vedle signálu rtuti na 254 nm byl dále zaznamenáván signál síry na 182,0 nm. Sledování signálů bylo startováno současně s vyhříváním pece. Výstupem experimentu je thermodesorpční křivka znázorňující odezvu detektoru ICP EOS (*cps count per second*) na uvedených vlnových délkách, v závislosti na teplotě v peci.



Obr. 8. Schéma experimentálního uspořádání thermodesorpčního zařízení.

3.7 Speciační analýza rtuti v pevné fázi technikou thermodesorpce za použití přístroje AMA 254

Přístroj AMA 254, určený primárně k jednorázovému stanovení celkové rtuti, se podařilo rovněž využít ke speciační analýze rtuti. Princip techniky je založen na postupném zvyšování teploty spalovací pece po diskretních krocích. Teplota v peci je ovládána běžným softwarem dodávaným s přístrojem a kalibrační soubor teplot byl získán od výrobce. Po nastavení zvolené teploty byl vzorek

v proudu nosného kyslíku zahříván po dobu 150 s a na amalgamátor zachycována uvolňovaná rtuť ze vzorku. Po uplynutí uvedeného času byla rtuť z amalgamátoru vypuzena a kvantifikována, následně byla zvýšena teplota spalovací pece. Pro konkrétní měření byla použita navážka 0,8 g vzorku.

3.8 pH vzorku půdy

Pro měření pH vzorku půdy byl použit pH metr WTW pH/ION 3310 s elektrodou WTW SenTix 22.

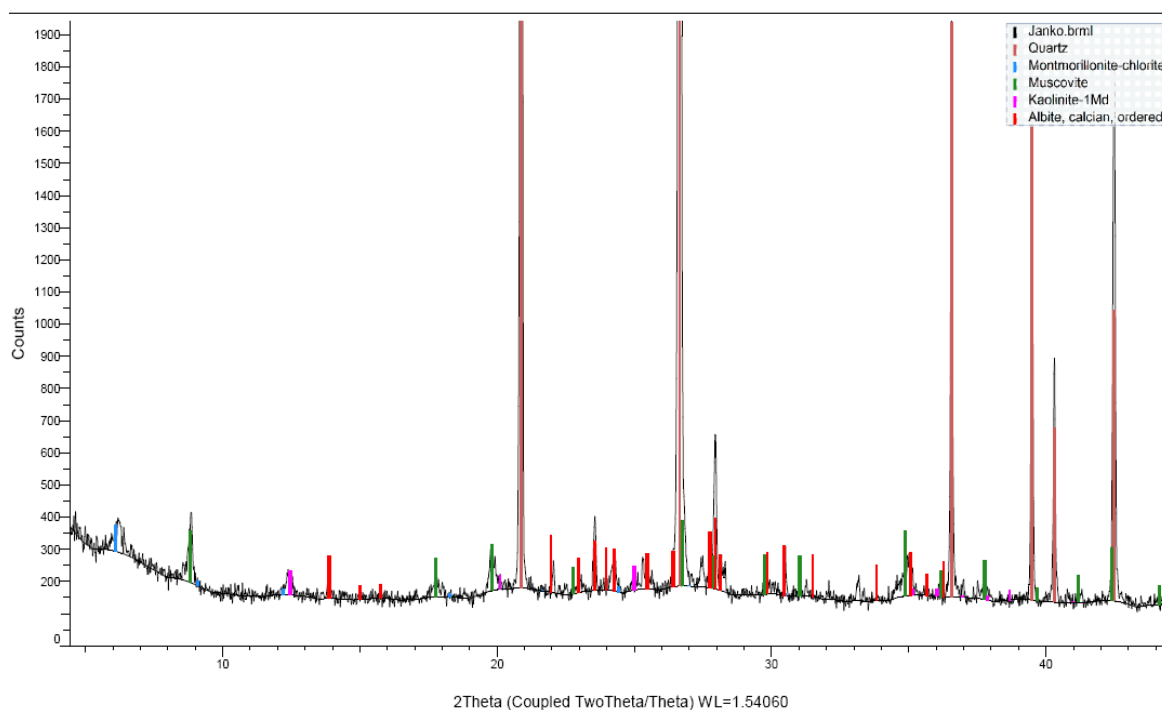
Stanovení pH vzorku půdy bylo provedeno ve třech replikách. Vždy se 2g vzorku nechalo přes noc louhovat v 50 ml zkumavce s konickým dnem typu Falcon ve 20 ml destilované vody. Destilovaná voda se nejdříve před samotnou aplikací nechala projít varem, aby bylo docíleno ztráty atmosférického CO₂, který by svou přítomností ve vodě ovlivnil naměřené hodnoty.

4. VÝSLEDKY

4.1 Rentgenová difrakce

Pořízený difraktogram je znázorněn na Obr. 9. Po zvážení geochemických okolností odběru vzorku byly jako přítomné fáze na základě návrhu programu vyhodnoceny křemen, muskovit, kaolinit, montmorillonit, chlorit a albit.

Odhadovaný obsah jednotlivých fází je uveden v Tab. 8. Jednoznačně dominantní krystalickou fází poskytující XRD záznam je křemen. Daleko méně zastoupeny jsou muskovit a zbývající fáze představující pouze minoritní složky vzorku. Záznam XRD prokazuje, že ve vzorku jsou zastoupeny jílové minerály.



Obr. 9. Difrakční záznam studovaného vzorku půdy (software DIFRACT EVALUATION).

Tab. 8. Odhadovaný obsah křemene, montmorillonitu, muskovitu, kaolinitu a albitu ve studovaném vzorku (software DIFRACT EVALUATION).

Icon	Name	Scan	Pattern #	Formula	Y-Scale	I/Ic DB	S-Q	System	Space Group
	Quartz	Janko.brml	PDF 85-0796	Si O ₂	97.6290%	3.100	93.54%	Hexagonal	P321 (154)
	Montmorillonite-chlorite	Janko.brml	PDF 07-0027	Na - Ca - Al - Si ₄ O ₁₀ - O	0.3060%	(1)	0.91%		
	Muscovite	Janko.brml	PDF 02-0467	K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH , F) ₂ / H ₂ K Al ₃ Si ₃ O ₁₂	0.7664%	(1)	2.28%	Monoclinic	C2/c (15)
	Kaolinite-1Md	Janko.brml	PDF 29-1488	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0.2758%	(1)	0.82%	Monoclinic	C [*] /c (12)
	Albite, calcian, ordered	Janko.brml	PDF 09-0457 (Tune Cell)	(Na , Ca) (Si , Al) ₄ O ₈	0.8276%	(1)	2.46%	Triclinic	C-1 (2)

4.2 Obsahy makroelementů ve vzorku

Hodnoty měření na ICP OES získané pomocí firemního softwaru TEVA jsou udávány v jednotkách ppm (mg/L). Tato data je nutné přiřadit k jednotlivým navážkám vzorku a následně je přepočítat vzhledem k objemu roztoku, do kterého byl vzorek naředěn. Cílem je vyjádřit obsah analyzovaných prvků v jednotkách mg/kg.

Elementární analýza identifikovala jako nejvíce zastoupené prvky hliník (Al), železo (Fe) a vápník (Ca). Dále následují sodík (Na), hořčík (Mg), draslík (K), mangan (Mn) a nejmenší hmotnostní koncentrace byly naměřeny u síry (S) a fosforu (P).

Tab. 9. Průměrné hodnoty analyzovaných prvků v mg/kg pevného vzorku ze třech nezávislých měření provedených na analytickém přístroji ICP OES, vlnové délky použité pro jednotlivé prvky jsou uvedeny v nm.

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S
vlnové délky (nm)	396,1	317,9	259,9	766,4	285,2	259,3	589,5	185,9	182,0
měřeno mg/kg	35735	8126	16276	1507	4851	611	6246	502	506
SD	301	1262	159	35	520	8	282	6	58
RSD (%)	0,8	15,5	1,0	2,3	10,7	1,2	4,5	1,2	11,6

4.3 Loužící testy

Analytický přístroj AMA 254 udává naměřené hodnoty obsahu Hg v ng. Tab. 10. – 14. ukazují primární získaná data a Obr. 10. - 14. znázorňují grafy závislosti koncentrace vyloužené rtuti na druhu a koncentraci použitého extrakčního činidla.

Přepočtem, který zahrnuje odečtení příslušného množství Hg obsaženého v extrakčním činidle (korekce na blank činidla), se dostane celková koncentrace Hg ve výluhu. Takto stanovená koncentrace, ze známého objemu 25 ml extrakčního činidla, se pro účely pozdějších výpočtů vyjádří v jednotkách mol/L.

Postup pro získání matematického vztahu pro výpočet rovnovážné konstanty K je následně demonstrován pro roztoky s extrakčním činidlem KBr. Vycházelo se ze základní chemické rovnováhy (1), ze které se K vyjádřilo pomocí vztahu (2), jak je uvedeno dříve v kapitole 5.4.1. Pro připomenutí je zde znovu uvedena matematická rovnováha (2).

$$K = \frac{[Hg^{2+}][A^{2-}]}{[AHg]} \quad (2)$$

V tomto výrazu (2) známe hodnotu $[A^{2-}]$, která je rovna analytické koncentraci Hg v extraktu (c_{Hg}) vyjádřenou v Tab. 10. Hodnota $[AHg]$ znázorňující pevnou fázi, komplex mezi nosičem a kovovým kationtem, je rovna jedné. Poslední veličinou, rovnovážná koncentrace reakce, kterou je nutné získat pro výpočet K, je $[Hg^{2+}]$. Tuto neznámou je možné získat kombinací níže uvedených rovnic (3), (4) a (5).

$$\beta_4 = [\text{HgBr}_4^{2-}] / ([\text{Hg}^{2+}][\text{Br}^-]^4) \quad (3)$$

$$c_{\text{Br}} = [\text{Br}^-] + 4[\text{HgBr}_4^{2-}] \quad (4)$$

$$c_{\text{Hg}} = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgBr}_4^{2-}] \quad (5)$$

Z rovnice (3) vyjádříme $[\text{Br}^-]$ vztahem (6) a dosadíme ho do (4), tím dostáváme rovnici (7).

$$[\text{Br}^-] = ([\text{HgBr}_4^{2-}] / ([\text{Hg}^{2+}]\beta_4))^{1/4} \quad (6)$$

$$c_{\text{Br}} = ([\text{HgBr}_4^{2-}] / ([\text{Hg}^{2+}]\beta_4))^{1/4} + 4[\text{HgBr}_4^{2-}] \quad (7)$$

Nyní z rovnice (5) vyjádříme $[\text{HgBr}_4^{2-}]$ vztahem (8). Sloučením rovnic (7) a (8) se propracujeme k matematickému výrazu o jedné neznámé $[\text{Hg}^{2+}]$, který je definován vztahem (9).

$$[\text{HgBr}_4^{2-}] = c_{\text{Hg}} - [\text{Hg}^{2+}] \quad (8)$$

$$c_{\text{Br}} = ((c_{\text{Hg}} - [\text{Hg}^{2+}]) / ([\text{Hg}^{2+}]\beta_4))^{1/4} + 4(c_{\text{Hg}} - [\text{Hg}^{2+}]) \quad (9)$$

Hodnoty c_{Br} a c_{Hg} jsou udány v Tab. 10. a hodnoty β_4 v Tab. 6. Na listu programu Microsoft Excel jsou iteračními postupy dosazovány hodnoty $[\text{Hg}^{2+}]$ do vzorce (9), dokud se c_{Br} nerovná hodnotě udané v Tab. 10. Kritérium pro ukončení iterací bylo c_{Br} (Tab. 10.) - c_{Br} vypočtená $\leq 0,0001$ M, příklad viz Tab. 15. Takto získanou hodnotu $[\text{Hg}^{2+}]$ dosadíme do rovnice (2) a vypočítáme K pro všechny naměřené experimentální body.

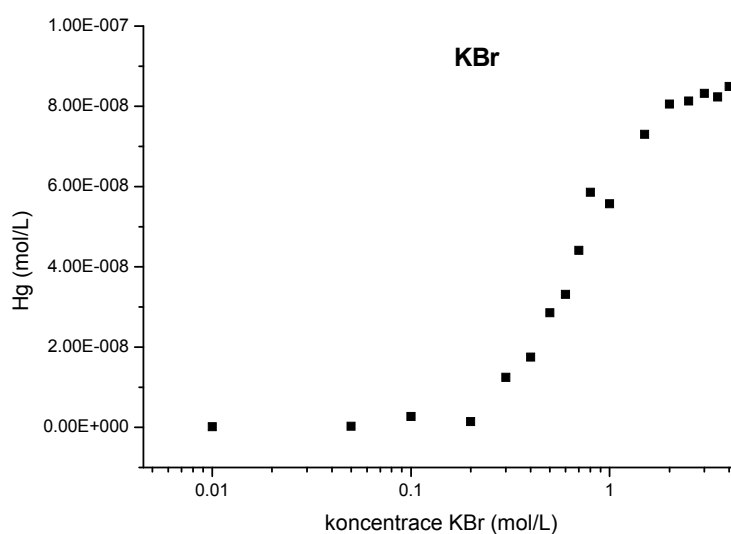
Statistické vyhodnocení dosažených rovnovážných konstant je znázorněno v Tab. 16.

Výše popsany postup je také aplikován pro data získaná z výluhů zbývajících extrakčních činidel.

Tab. 10. Primární data získaná měřením obsahu Hg na AMA 254 a PSA, pro KBr jako použité extrakční činidlo.

měřeno na PSA					
c_{Br} (mol/L)		naměřeno Hg (ppt)	c_{Hg} (ppb)	c_{Hg} (g/L)	c_{Hg} (mol/L)
0,01		34,03	0,034	3,40E-08	1,70E-10
0,05		49,473	0,049	4,95E-08	2,47E-10
0,1		544,45	0,544	5,44E-07	2,71E-09

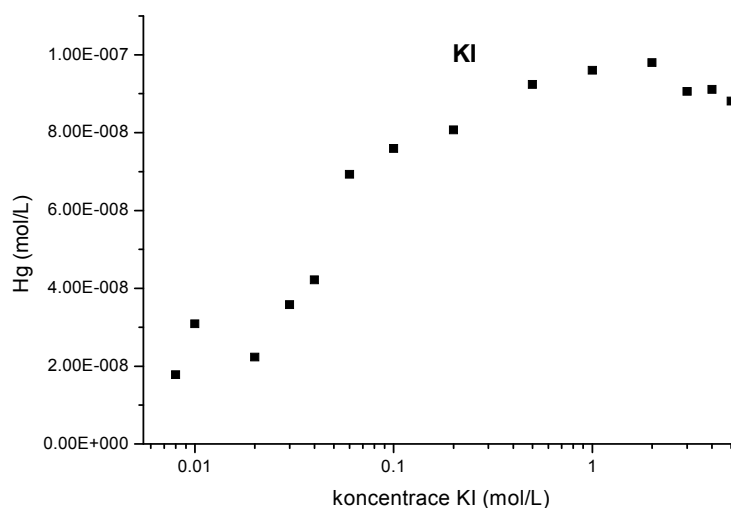
měřeno na AMA 254					
c_{Br} (mol/L)	pipetováno (μ l) VZ	naměřeno Hg (ng)	c_{Hg} (ng/ μ l)	c_{Hg} (g/L)	c_{Hg} (mol/L)
0,2	100	0,029	0,0003	2,90E-07	1,45E-09
0,3	100	0,250	0,003	2,50E-06	1,25E-08
0,4	100	0,351	0,004	3,51E-06	1,75E-08
0,5	100	0,572	0,006	5,72E-06	2,85E-08
0,6	100	0,664	0,007	6,64E-06	3,31E-08
0,7	100	0,885	0,009	8,85E-06	4,41E-08
0,8	100	1,175	0,012	1,18E-05	5,86E-08
1	100	1,118	0,011	1,12E-05	5,57E-08
1,5	100	1,465	0,015	1,47E-05	7,30E-08
2	100	1,615	0,016	1,62E-05	8,05E-08
2,5	100	1,631	0,016	1,63E-05	8,13E-08
3	100	1,669	0,017	1,67E-05	8,32E-08
3,5	100	1,652	0,017	1,65E-05	8,24E-08
4	100	1,704	0,017	1,70E-05	8,49E-08



Obr. 10. Graf závislosti obsahu vylouženého množství Hg (mol/L) na koncentraci extrakčního činidla (KBr).

Tab. 11. Primární data získaná měřením obsahu Hg na AMA 254, pro KI jako použité extrakční činidlo (po odečtení hodnot blanku).

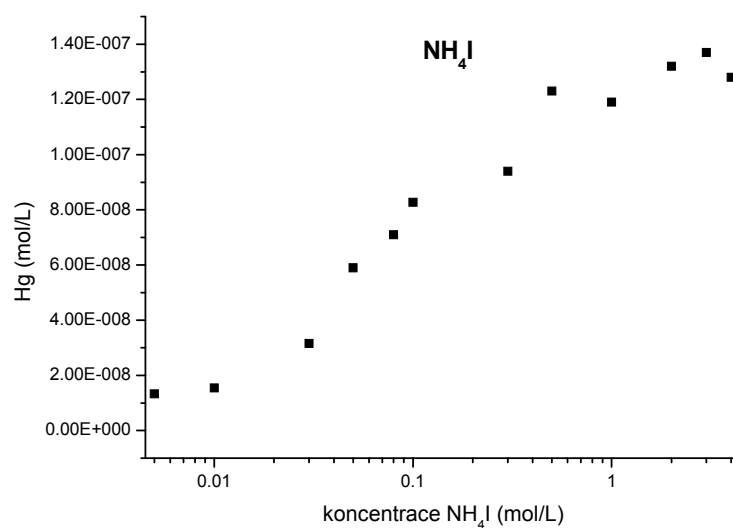
c_i (mol/L)	pipetováno (μ l) VZ	naměřeno Hg (ng)	Hg v c_i (ng)	po odečtení blanku	
				c_{Hg} (g/L)	c_{Hg} (mol/L)
0,001	100	0,203	0,001	2,02E-06	1,01E-08
0,003	100	0,216	0,004	2,12E-06	1,06E-08
0,005	100	0,249	0,007	2,42E-06	1,21E-08
0,008	100	0,368	0,011	3,57E-06	1,78E-08
0,01	100	0,634	0,014	6,20E-06	3,09E-08
0,02	100	0,476	0,028	4,48E-06	2,23E-08
0,03	100	0,760	0,042	7,18E-06	3,58E-08
0,04	100	0,903	0,056	8,47E-06	4,22E-08
0,06	100	1,473	0,084	1,39E-05	6,93E-08
0,1	100	1,662	0,140	1,52E-05	7,59E-08
0,2	100	1,898	0,279	1,62E-05	8,07E-08
0,5	100	2,551	0,698	1,85E-05	9,24E-08
1	100	3,321	1,396	1,92E-05	9,60E-08
2	100	4,758	2,792	1,97E-05	9,80E-08
3	100	6,006	4,189	1,82E-05	9,06E-08
4	100	7,412	5,585	1,83E-05	9,11E-08
5	100	8,749	6,981	1,77E-05	8,81E-08



Obr. 11. Graf závislosti obsahu vylouženého množství Hg (mol/L) na koncentraci extrakčního činidla (KI).

Tab. 12. Primární data získaná měřením obsahu Hg na AMA 254, pro NH_4I jako použité extrakční činidlo.

c_i (mol/L)	pipetováno (μl) VZ	naměřeno Hg (ng)	c_{Hg} (ng/ μl)	c_{Hg} (g/L)	c_{Hg} (mol/L)
0,001	100	0,179	0,002	1,79E-06	8,92E-09
0,005	100	0,267	0,003	2,67E-06	1,33E-08
0,01	100	0,309	0,003	3,09E-06	1,54E-08
0,05	100	1,184	0,012	1,18E-05	5,90E-08
0,1	100	1,658	0,017	1,66E-05	8,27E-08
0,5	100	2,468	0,025	2,47E-05	1,23E-07
1	100	2,387	0,024	2,39E-05	1,19E-07
2	100	2,646	0,026	2,65E-05	1,32E-07
3	100	2,739	0,027	2,74E-05	1,37E-07
4	100	2,573	0,026	2,57E-05	1,28E-07

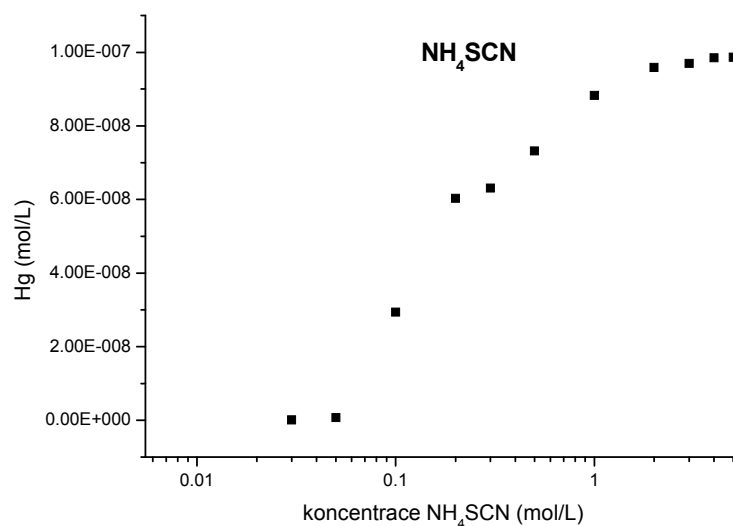


Obr. 12. Graf závislosti obsahu vylouženého množství Hg (mol/L) na koncentraci extrakčního činidla (NH_4I).

Tab. 13. Primární data získaná měřením obsahu Hg na AMA 254, pro NH_4SCN jako použité extrakční činidlo.

měřeno na PSA					
c_{SCN} (mol/L)		naměřeno Hg (ppt)	c_{Hg} (ppb)	c_{Hg} (g/L)	c_{Hg} (mol/L)
0,03		17,46	0,01746	1,75E-08	8,70E-11

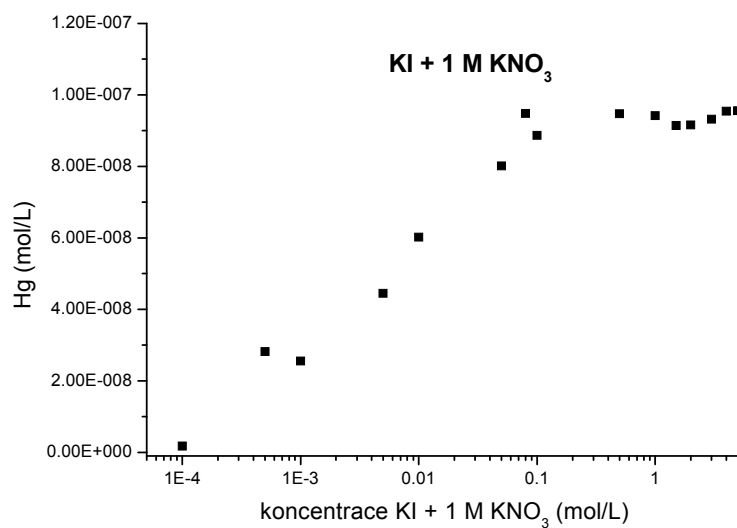
měřeno na AMA 254					
c_{SCN} (mol/L)	pipetováno (μl) VZ	naměřeno Hg (ng)	c_{Hg} (ng/ μl)	c_{Hg} (g/L)	c_{Hg} (mol/L)
0,05	100	0,014	0,0001	1,40E-07	6,98E-10
0,1	100	0,653	0,007	6,53E-06	3,26E-08
0,2	100	1,209	0,012	1,21E-05	6,03E-08
0,3	100	1,265	0,013	1,27E-05	6,31E-08
0,5	100	1,468	0,015	1,47E-05	7,32E-08
1	100	1,771	0,018	1,77E-05	8,83E-08
2	100	1,923	0,019	1,92E-05	9,59E-08
3	100	1,945	0,019	1,95E-05	9,70E-08
4	100	1,976	0,020	1,98E-05	9,85E-08
5	100	1,980	0,020	1,98E-05	9,87E-08



Obr. 13. Graf závislosti obsahu vylouženého množství Hg (mol/L) na koncentraci extrakčního činidla (NH_4SCN).

Tab. 14. Primární data získaná měřením obsahu Hg na AMA 254, pro KI + 1 M KNO₃ jako použité extrakční činidlo (po odečtení hodnot blanku).

c_i (mol/L)	pipetováno (μl) VZ	naměřeno Hg (ng)	Hg v c_i (ng)	po odečtení blanku	
				c_{Hg} (g/L)	c_{Hg} (mol/L)
0,0001	100	0,035	0,0001	3,49E-07	1,74E-09
0,0005	100	0,567	0,001	5,66E-06	2,82E-08
0,001	100	0,512	0,001	5,11E-06	2,55E-08
0,005	100	0,899	0,007	8,92E-06	4,45E-08
0,01	100	1,221	0,014	1,21E-05	6,02E-08
0,05	100	1,676	0,070	1,61E-05	8,01E-08
0,08	100	2,014	0,112	1,90E-05	9,48E-08
0,1	100	1,918	0,140	1,78E-05	8,87E-08
0,5	100	2,597	0,698	1,90E-05	9,47E-08
1	100	3,285	1,396	1,89E-05	9,42E-08
1,5	100	3,927	2,094	1,83E-05	9,14E-08
2	100	4,629	2,792	1,84E-05	9,16E-08
3	100	6,059	4,189	1,87E-05	9,32E-08
4	100	7,499	5,585	1,91E-05	9,54E-08
5	100	8,899	6,981	1,92E-05	9,56E-08



Obr. 14. Graf závislosti obsahu vylouženého množství Hg (mol/L) na koncentraci extrakčního činidla (KI + 1 M KNO₃).

Tab. 15. Iteračně získané hodnoty rovnovážné konstanty K, zpracováno programem Microsoft Excel.

KBr					
β_4	1E+21	čínidlo			
vylouženo Hg (C_{Hg}) (mol/L)		C_{Br} (M)	$[Hg^{2+}]$	K	vzorec výpočtu C_{Br}
1,70E-10		0,01	1,70E-23	1,70E-33	0,01000
2,47E-10		0,05	3,95E-26	9,37E-36	0,05000
2,71E-09		0,1	2,71E-26	5,43E-35	0,1000
1,45E-09		0,2	9,03E-28	1,30E-36	0,2000
1,25E-08		0,3	1,54E-27	1,87E-35	0,3000
1,75E-08		0,4	6,84E-28	1,19E-35	0,4000
2,85E-08		0,5	4,56E-28	1,28E-35	0,5000
3,31E-08		0,6	2,55E-28	8,28E-36	0,6000
4,41E-08		0,7	1,84E-28	7,94E-36	0,7000
5,86E-08		0,8	1,43E-28	8,20E-36	0,8000
5,57E-08		1	5,58E-29	3,07E-36	1,000
7,30E-08		1,5	1,44E-29	1,05E-36	1,5000
8,05E-08		2	5,03E-30	4,03E-37	2,000
8,13E-08		2,5	2,08E-30	1,69E-37	2,5000
8,32E-08		3	1,03E-30	8,32E-38	3,000
8,24E-08		3,5	5,49E-31	4,50E-38	3,5000
8,49E-08		4	3,32E-31	2,80E-38	4,000

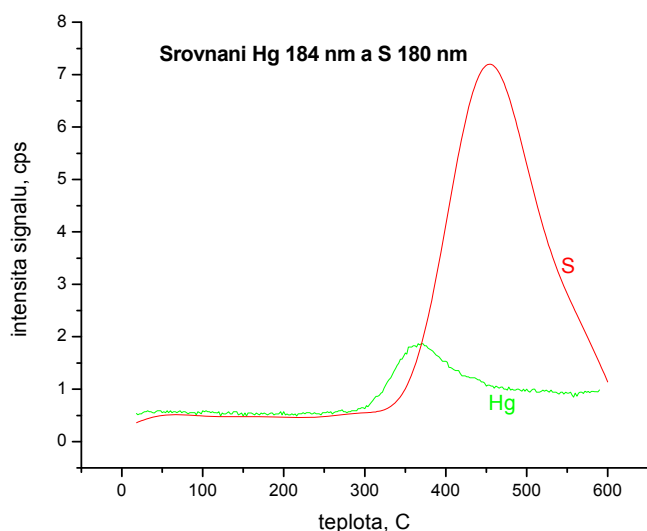
Tab. 16. Statistické vyhodnocení získaných dat pro extrakční činidlo KBr.

vylučování odlehlých hodnot: <i>Grubbsův test</i>			
$Tn = x_{max} - \text{průměr} / SD$ nebo $Tn = x_{min} - \text{průměr} / SD$			
Tn > Tk ... Jde o odlehlou hodnotu		Kritické hodnoty Tk jsou tabelární.	
počet měření	17	Tn(max)	15,992
průměr	1,08E-34	Tn(min)	1,086
SD	9,93E-35	Tk(17)	2,551
Tn(max) > Tk Odlehlá hodnota			
počet měření	16	Tn(max)	1,767
nový průměr	8,60E-36	Tn(min)	0,332
nová SD	2,59E-35	Tk(16)	2,523
Tn(max) i Tn(min) < Tk(16) ... Žádné odlehlé hodnoty			
Průměrná hodnota rovnovážné konstanty K při použití extrakčního činidla KBr je $8,6 \cdot 10^{-36}$.			

4.4 Thermodesorpce (ICP OES)

Grafický záznam na Obr. 15. znázorňuje závislost množství uvolňované rtuti na teplotě vzorku (zelená křivka). Při teplotách nižších nežli 300°C nedochází k uvolňování rtuti ze vzorku. K nástupu uvolňování rtuti dochází při 300°C s maximem při zhruba 360°C. Při vyšších teplotách dochází k poklesu uvolňovaného množství rtuti a následně probíhá postupné, omezené a nespecifické uvolňování či vymývání rtuti ze vzorku/systému. Celkově je pozorován v záznamu pouze jediný majoritní signál rtuti, který po dosažení maximální hodnoty doznívá.

Vzhledem ke známému úzkému vztahu speciálního chemismu rtuti a síry bylo výhodné využít možnosti, kterou nabízí technika ICP EOS, a simultánně se rtutí sledovat i signál síry emitované ze vzorku v tomtéž TD experimentu. Teplotní závislost uvolňovaného množství síry jako funkce teploty vzorku je znázorněna jako červená křivka v Obr. 15. Pozorovali jsme, že síra se uvolňuje při 350°C s vrcholem při 455°C, tedy s určitým zdržením vzhledem k uvolňování rtuti. Doznívání odezvy signálu síry po dosažení maxima má průběh odlišný od signálu pro rtuť. Stejně jako v případě rtuti je v záznamu přítomen pouze jeden signál.



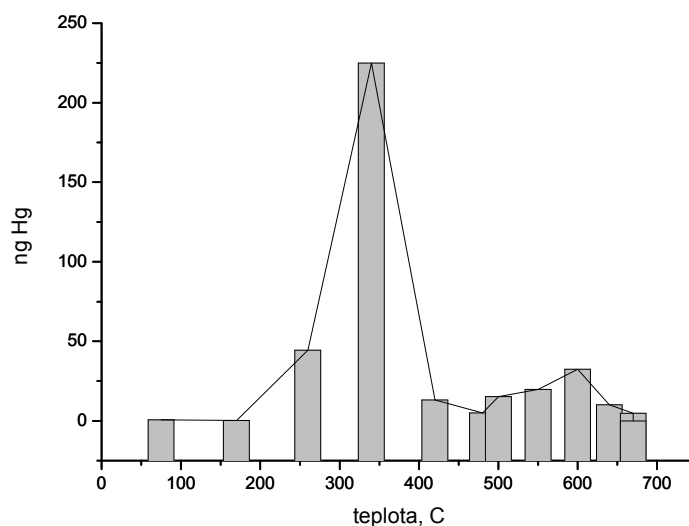
Obr. 15. Thermodesorpční záznam závislosti uvolňování rtuti (zelená křivka) a síry (červená křivka) se vzrůstající teplotou. Zpracováno softwarem OriginPro 7.

4.5 Thermodesorpce (AMA 254)

Množství uvolňované rtuti z navážky 0,8 g vzorku v závislosti na teplotě při experimentu s přístrojem AMA 254 je uvedeno v následující tabulce (Tab. 17.) a graficky zachyceno na Obr. 16. Z výsledků je patrné, že podobně jako u předchozí TD metody dochází k počátečnímu uvolňování Hg při teplotě 260°C a je přítomen jeden hlavní signál Hg s maximem při 340°C. Při vyšších teplotách se ještě objevuje nízké lokální maximum koncentrace Hg při 600°C.

Tab. 17. Množství uvolňované rtuti v závislosti na teplotě.

Teplota spalovací pece, °C	ng Hg uvolněné při dané teplotě
75	0,6
170	0,2
260	44,3
340	224,9
420	13,2
480	5
500	15,3
550	19,7
600	32,5
640	10,1
670	4,8



Obr. 16. Thermodesorpční záznam závislosti množství uvolňované rtuti s rostoucí teplotou. Zpracováno softwarem OriginPro 7.

4.6 pH vzorku půdy

Naměřená hodnota pH vzorku půdy 4,12 odpovídá podmínkám a danému půdnímu typu v místě odběru.

5. DISKUSE

5.1 Cíl předkládané diplomové práce

Jak bylo představeno v úvodu, studium speciace rtuti v pevných vzorcích a její charakterizace založená na sekvenčních extrakcích představuje přístup, který trpí mnoha nedostatky a omezeními. V odborné literatuře dosud chybí zavedená a všeobecně uznávaná metodika sekvenční extrakce pro rtuť, varianty řešení tohoto problému jsou ve stadiu výzkumu. Výsledky sekvenčních extrakcí nutně nesou omezení vyplývající z toho, že se jedná o procesy založené na operačně definovaných krocích. Určování specie, ve které je rtuť vázána, je postaveno na srovnávání se známými případy a je jen zřídka jednoznačné a průkazné. Zcela absentuje kvantitativní míra určení, jak pevně je vázána rtuť ve vzorku, a výsledky získané sekvenčními extrakcemi nelze dále zpracovávat technikami geochemického modelování.

Tato omezení jsme se pokusili v předkládané práci překonat na základě nového přístupu, založeného na stanovení vazebné konstanty K jakožto termodynamického parametru pro specii či specie, v nichž je rtuť ve vzorku vázána, zcela se vyhnout výše vyjmenovaným omezením sekvenčních extrakcí a získat kvantitativní výsledky.

Cílem předkládané práce bylo tedy ověřit, zdali je přístup založený na charakterizaci speciální situace rtuti ve vzorku pomocí termodynamického parametru možno použít i pro reálný vzorek, vyhodnotit speciální situaci ve vzorku dostupnými známými technikami a dále tak verifikovat interpretaci termodynamického parametru K .

5.2 Fyzikálně chemické pozadí zvoleného přístupu

Vazebná konstanta K představuje termodynamický parametr popisující rovnováhu a energetiku vazby rtuťnatého kationtu na vazebném místě/místech ve vzorku. Tento termodynamický parametr má charakter rovnovážné konstanty a může být v nejobecnějším případě vyjádřen vztahem (2).

Vazebná konstanta úzce souvisí s Gibbsovou energií vazby rtuti na daném vazebném místě vztahem (10).

$$\Delta G = - RT \ln K \quad (10)$$

Pro stanovení vazebné konstanty kovového kationtu na pevný nosič je známo mnoho metod. Základními z nich jsou metody založené na stanovení koncentrace kovového kationtu v extraktu, vzniklém působením vodného roztoku vhodné konkurující částice, případně s úpravou iontové síly, pH či dalších parametrů.

Vhodnou konkurující částicí může být jiný kationt, který vytěsňuje zájmový kovový kationt z vazebných míst. Vzhledem k obecně rozpoznané enormní afinitě rtuťnatého kationtu k vazebným místům obsahujícím síru se jako vhodné konkurující kationty nabízí velmi měkké kationty, tedy olovnatý, stříbrný, zlatitý, thalný. Práce s těmito částicemi je však komplikována, jednak jejich cenou (Au, Ag), dále snadnou redukovatelností (Au, Ag), jedovatostí (Tl), či srážecími reakcemi s běžnými

anionty, např. chloridovými (Pb, Tl, Ag). Z těchto důvodů byl pro stanovení vazebné konstanty rtuťnatého kationtu na nosič použit jiný přístup, založený na tvorbě konkurenčních aniontových komplexů rtuťnatých v roztoku. K tomuto stanovení je nutno znát přesné rovnovážné konstanty zmíněných aniontových komplexů rtuťnatých.

5.3 Volba vzorku

Pro řešení výše nastíněných problémů bylo nutno zvolit příhodný přírodní vzorek. Takový vzorek se podařilo získat na již studované lokalitě na Příbramsku, jak je uvedeno ve stati týkající se odběru vzorku. Vzorek byl zvolen s ohledem na očekávaný relativně vysoký obsah celkové rtuti, aby bylo usnadněno následné měření extraktů vodnými roztoky halogenidů. Příbramsko v tomto ohledu nabízelo materiál, ve kterém byl podle očekávání nalezen obsah celkové rtuti 347 ng/g, který se ukázal jako dostatečný. Dalším kritériem pro výběr vzorku byla návaznost vzorku/odběrové lokality na již proběhlé (Ettler a kol. 2007) či právě probíhající výzkumy. Pro studium byl zvolen relativně jednoduchý vzorek z prostředí minerálních horizontů, s nízkým obsahem organických látek. Tato volba byla učiněna s ohledem na zamýšlenou speciální analýzu.

5.4 Charakterizace vzorku fyzikálními a chemickými technikami

Odebraný a zpracovaný vzorek byl detailně charakterizován relevantními fyzikálně chemickými technikami, aby jej bylo možno, co nejúplněji popsat vzhledem k zamýšlenému studiu vazby rtuti. Jednalo se především o chemickou analýzu provedenou po totálním rozpuštění vzorku ve směsi kyselin technikou ICP EOS a analýzu XRD difrakcí práškového vzorku, která poskytla údaje o mineralogickém složení krystalických fází ve vzorku. Získané výsledky ukazují, že použitý vzorek je jakožto materiál z minerálního horizontu bohatý křemenem, dále se v něm vyskytuje menší množství albitu a muskovitu. Obsahuje rovněž jílové minerály, montmorillonit a kaolinit. Difrakční studium neprokázalo obsah sulfidu rtuťnatého ve formě rumělký.

Důležitým stanoveným parametrem byl obsah celkové rtuti, nalezený na úrovni 347 ng Hg/g vzorku. Tento obsah celkové rtuti byl vyhodnocen jako zvýšený v důsledku antropogenních vlivů. Přírodní pozadí obsahu celkové Hg půdního horizontu B v jehličnatém porostu na nekontaminované lokalitě Lesní potok či Liz, kde se vyskytuje stejný půdní typ jako na studované lokalitě, se pohybuje v intervalu 54-95 ng Hg/g vzorku (Navrátil a kol. 2014).

5.5 Thermodesorpční chování vzorku

Z literatury je známo použití thermodesorpční techniky při studiu specií rtuti v půdních vzorcích (Palmieri a kol. 2006; Hojdová a kol. 2008; Rumayor a kol. 2013; Reis a kol. 2012,2015) s užitím AAS jako detekčního zařízení.

Thermodesorpční techniky byly také využity v rámci této diplomové práce pro získání obecné informace o speciální situaci rtuti ve sledovaném vzorku. Thermodesorpční experimenty byly provedeny dvěma odlišnými způsoby jednak v inertní atmosféře protékajícího argonu (Obr. 15.) a za

druhé v silně oxidační atmosféře čistého kyslíku (Obr. 16.). K maximálnímu uvolňování rtuti dochází v argonu při teplotě zhruba 360 °C a v oxidační atmosféře čistého kyslíku při teplotě zhruba 340 °C.

Srovnáním s dosud známými údaji získanými na jiných přírodních vzorcích (Hojdová a kol. 2008; Palmieri a kol. 2006) a s thermodesorpčními záznamy dostupných standardů ukazuje, že se nejpravděpodobněji jedná o frakci rtuti vázanou na organické nosiče nebo na jílové minerály. Protože teplotní rozmezí, ve kterém se rtuť uvolňuje z organických nosičů a jílových matric se do jisté míry překrývá (Reis a kol. 2012), nebylo možno z tohoto experimentu jednoznačně určit, o kterou z těchto dvou specií Hg se jedná.

Při TD v inertní atmosféře bylo možno zároveň se signálem rtuti sledovat i signál celkové síry uvolňované ze vzorku. To nám poskytlo důležitou informaci, která umožňovala přímé srovnání detekcí signálů pro rtuť a síru (Obr. 15.). Je patrná zcela zřetelná odchylnost mezi TD maximem pro Hg a pro S, pozorovaný rozdíl činí přes 80 °C. Toto zjištění vysvětlujeme tak, že se v případě našeho vzorku jedná o specii rtuti, která není asociována se sírou. Lze tedy vyloučit přítomnost rtuti ve vzorku v podobě HgS (rumělka). Pokud by rtuť byla přítomna v chemické podobě sulfidu rtuťnatého, musely by se signály Hg a S vyskytovat se stejným teplotním nástupem, jak bylo popsáno např. v práci Biester a kol. (2000), kde bylo pozorováno současné uvolnění rtuti i síry ze vzorku s obsahem HgS, kdy v průběhu thermodesorpce došlo k náhlému narušení krystalové mřížky HgS a následnému uvolnění obou prvků současně. Potvrzuje se tedy zjištění získané metodou XRD, že specií, ve které je v diskutovaném vzorku vázána rtuť, nemůže být sulfid rtuťnatý.

Zodpovězení otázky zda se jedná o rtuť interagující s organickou hmotou nebo o rtuť sorbovanou na jílové/minerální nosiče, lze spolehlivě rozřešit s využitím thermodesorpční analýzy v silně oxidační atmosféře. Je obecně známo, že za atmosférického tlaku v atmosféře čistého kyslíku dochází k hluboké oxidaci/hoření organických látek při mnohem nižších teplotách, nežli na vzduchu. Prakticky je oxidace organické matrice dokončena při teplotách nepřevyšujících 200 °C. Předpokládáme-li přítomnost rtuti vázané na organické látky, použití čistého kyslíku by mělo vést ke shoření organické hmoty a následně uvolnění rtuti z uvedené specie při teplotách nástupu hoření organické hmoty. Jílové materiály jsou naproti tomu k oxidaci odolné, proto se záměna atmosféry inertní za oxidační se změnou teploty desorpce rtuti neprojeví.

Protože ICP EOS neumožňuje pracovat v atmosféře čistého kyslíku, proto je k tomuto měření použit přístroj AMA 254. Pozorovaný majoritní signál diskutovaného vzorku se při TD v atmosféře kyslíku nachází při cca 340 °C (Tab. 17., Obr. 16.), což se dobře shoduje s polohou signálu nalezenou při TD v inertní atmosféře. Výrazný posun signálu Hg k nižším teplotám není zaznamenán. Můžeme tedy uzavřít, že v případě sledovaného vzorku se jedná o rtuť vázanou na jílové materiály.

TD experiment na AMA 254 poskytl ještě další informaci týkající se speciace rtuti ve vzorku. V tomto experimentu je lépe rozlišena vysokoteplotní část TD záznamu, kde se namísto pozorovaného průběžného dozrívání signálu pozorovaného s ICP EOS detekcí podařilo pozorovat jasně oddělený, druhý méně intenzivní signál ve srovnání se signálem majoritním. Poměr intenzit signálů je přibližně

3,5:1. Vzhledem k vysoké teplotě maxima tohoto signálu lze usuzovat, že se jedná o rtuť vázanou v částici minerální povahy, pravděpodobně se však nejedná o sulfid rtuti.

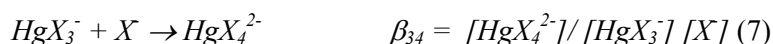
Výsledkem TD studia je tedy průkaz, že v případě sledovaného vzorku je přítomna jedna silně dominantní specie rtuti, charakterizovaná jako rtuť vázaná na jílové matrici.

5.6 Princip stanovení vazebné konstanty rtuti a volba extrakčních činidel

Pro stanovení vazebné konstanty K popisující interakci rtuti s pevným substrátem byl zvolen postup založený na působení vodných roztoků halogenidů na substrát. Principem stanovení byla stoupající konkurence mezi vazebným místem na substrátu a halogenidovými anionty přítomnými v roztoku. Částicí, která byla předmětem konkurence, je v našem případě kationt rtuťnatý.

Rovnice reakce a definiční rovnice vazebné konstanty K jsou uvedeny v kapitole 2.5.1 *Termodynamický popis vazby kovového kationtu na pevný nosič*.

Soubor reakcí, ve kterých je kation rtuťnatý komplexován do halogenkomplexů, jsme v předkládané práci reprezentovali rovnovahami (4), (5), (6) a (7) (Sillén 1949; Smith a Martell 1976).



Kde X značí halogen nebo pseudohalogen, symbol $[\text{HgX}_4^{2-}]$ značí koncentraci komplexu v extrahovaném roztoku a symbol β_{34} značí postupnou (konsekutivní) konstantu stability příslušného komplexu $[\text{HgX}_4^{2-}]$ vznikajícího z $[\text{HgX}_3^-]$.

Síla vazby mezi kationtem rtuťnatým a halogenidovými anionty hladce roste s rostoucím protonovým číslem halogenu. Je charakterizována konstantou (či setem konstant) stability pro komplexy halogenртуťnaté ve vodných roztocích. Tyto rovnovážné konstanty jsou známy z literatury (Sillén 1949; Smith a Martell 1976) a na jejich základě lze se znalostí dalších dostupných experimentálních parametrů (halogenid, koncentrace halogenidu, pH, obsah celkové rtuti v extraktu) vypočítat neznámou vazebnou konstantu K .

Halogenidy byly v původním plánu diplomové práce uvažovány všechny, tj. fluorid, chlorid, bromid i jodid, vzhledem k tomu, že velikost vazebné konstanty K byla na počátku práce zcela neznámá. Halogenidy jako skupina aniontů vynikají mnoha příhodnými vlastnostmi. Nejdůležitější je odstupňovaná schopnost vazby na kation rtuťnatý (viz výše), dále fakt, že tyto částice nepodléhají ve vodných roztocích znatelné hydrolyze (s výjimkou fluoridu), vytváří podobné typy komplexů se rtutí.

Pro zamýšlené stanovení vazebné konstanty K je žádoucí, aby bylo možné měnit koncentraci halogenidu ve vodném roztoku v širokých rozmezích. Odtud přímočaře plynul požadavek na velmi vysokou rozpustnost sloučeniny (soli), ve které bude halogenid vnášen do roztoku.

Z tohoto důvodu byla provedena literární rešerše týkající se rozpustnosti halogenidů alkalických kovů, halogenidů amonných a organických kationtů ve vodě. Z halogenidů alkalických kovů jsou příhodné halogenidy sodné a draselné. Halogenidů lithných vůbec nelze využít, protože fluorid lithný je ve vodě málo rozpustná látka. Halogenidy rubidné a cesné jsou méně výhodné z cenových důvodů. Zajímavou alternativu nabízí halogenidy organických kationtů. Těch je známo podstatně více nežli halogenidů alkalických kovů, data o rozpustnosti těchto látek ve vodných prostředích však většinou chybí. Proto jsme se v rešerši omezili na halogenidy kationtů NMe_4^+ , NEt_4^+ , NBu_4^+ . Vzhledem, k tomu, že rozpustnost halogenidů těchto látek nepřevyšuje výrazně rozpustnost halogenidů alkalických, setrvali jsme v následující práci u solí draselných a amonných.

Vedle těchto základních pozitivních vlastností byla volba halogenidů jako extrakčních činidel podpořena i faktem, že halogenidové anionty Cl^- , Br^- , I^- vytváří s kationtem rtuťnatým společné typy komplexů, což následně umožnilo jednotný/společný přístup k výpočetním modelům a usnadnilo interpretaci dat.

Set halogenidových aniontů s odstupňovanými konstantami stability komplexů se rtuť lze dále rozšířit a zjemnit s využitím tzv. pseudohalogenidů. Pseudohalogenidy představují množinu aniontů, chemismem velmi blízkým halogenidům. K nejtypičtějším pseudohalogenidům patří kyanatan SCN^- , thiokyanatan OCN^- , kyanid CN^- a azid N_3^- (Greenwood a Earnshaw 1993). Tyto částice vytváří stejné typy komplexů se rtuť jako halogenidy. Pro účely práce bylo využito thiokyanatanu SCN^- , který byl přitažlivý vzhledem k přítomnosti sulfidové síry v tomto aniontu, jakožto i vysokým konstantám stability rtuťnatých komplexů, srovnatelných s jodidem.

5.7 Výsledky stanovení vazebné konstanty K

V průběhu práce byly nejprve studovány extrakce vzorku pomocí základních systémů KF , KCl , KBr a KI .

V případě KF se záhy ukázalo, že ani nasycený vodný roztok této soli při laboratorní teplotě neuvolňuje rtuť ze vzorku. Naměřený obsah celkové rtuti v extraktu se po celou dobu experimentu blížil pozadí Hg stanovení, tj. naměřená data nebyla vhodná pro numerické vyčíslení vazebné konstanty Hg ve vzorku. Pozorované chování je v souladu s teoretickým očekáváním. Fluorid je ze sady halogenidů bezkonkurenčně nejtvrďší bází, proto jeho afinita k měkkému iontu rtuťnatému (ve smyslu HSAB teorie) je malá a jeho extrakční účinnost zanedbatelná. Z těchto důvodů uvedený systém nebyl dále sledován.

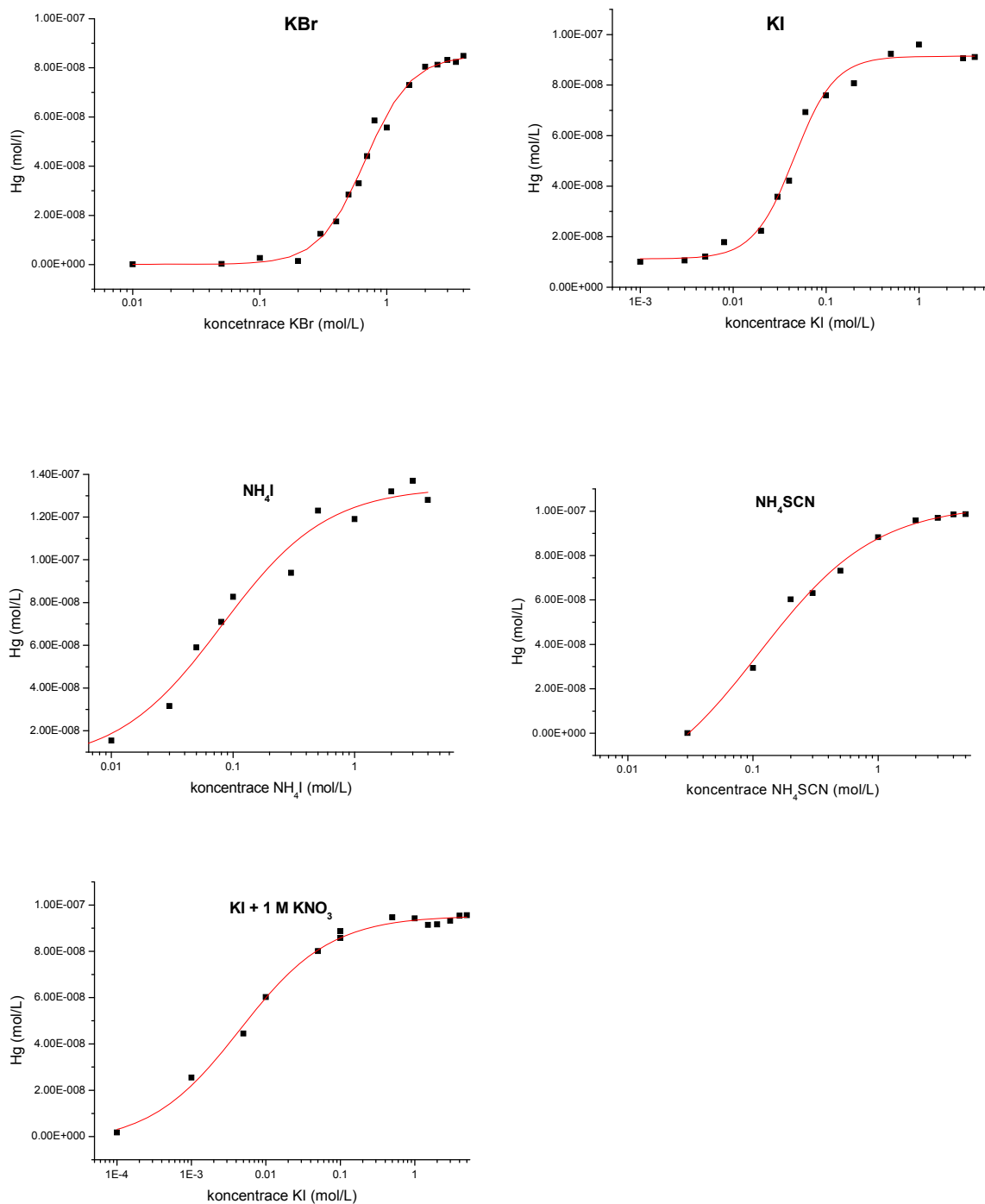
Konstanty stability chlorokomplexů rtuťnatých jsou o 7 řádů větší nežli pro fluorokomplexy (Smith a Martell 1976). Očekávali jsme proto, že s využitím chloridu jako extrakčního činidla dojde u vzorku k uvolnění takového množství rtuti, které by bylo snáze měřitelné s dostatečnou přesností, spolehlivě se odlišovalo od experimentálního blanku i pozadí a bylo vhodné pro následné interpretace.

K testování byl použit roztok chloridu draselného ve vodě, jehož koncentrace byla 0,5 M, což odpovídá prakticky nasycenému vodnému roztoku. V tomto případě však bylo prokázáno uvolňování rtuti z pevného vzorku do extraktu, v rozsahu menším než jedno procento rtuti ze vzorku. Tvorba chlorokomplexů rtuťnatých s konstantami stability řádově 10^{-15} při koncentraci 0,5 M chloridu je tedy prostředím nedostačujícím pro uvolnění rtuti ve větším rozsahu a z tohoto důvodu bylo studium chloridového prostředí rovněž zastaveno.

Z výše uvedených důvodů jsme se při loužících experimentech zaměřili pouze na extrakční činidla KBr, KI, NH_4I , NH_4SCN a $\text{KI} + 1 \text{ M KNO}_3$.

Použitá činidla umožňovala pokrýt dostatečnou koncentrační oblast (cca do 5 M). Minimální použitá koncentrace halogenidu nebo pseudohalogenidu byla zvolena tak, aby bylo možno pozorovat celý průběh uvolňování rtuti do roztoku, tj. aby bylo dobře proměřeno spodní i horní plato závislosti. Získaná data jsou pro jednotlivé halogenidy zpracována a vyhodnocena na Obr. 17. Jednotlivé experimentální body představují průměrnou hodnotu získanou zpracováním dat z měření třech opakování experimentů.

Ve všech případech byla pozorována závislost mezi koncentrací extrakčního činidla a množstvím rtuti extrahovaným do roztoku. Při nízkých koncentracích činidla do roztoku přecházelo pouze malé množství rtuti, pozorován pozvolný nástup uvolňování rtuti. Od jisté koncentrace činidla, charakteristické pro každé činidlo, nastával náhle ostrý nárůst množství extrahované rtuti., až po ustálení množství Hg při vysokých koncentracích extrakčního činidla. Experimentální body se podařilo s dobrou přesností proložit sigmoidní závislostí (červená křivka v Obr. 18.).



Obr. 18. Sigmoidní křivky proložené experimentálními body ukazují závislost množství vyloužené rtuti (mol/L) na koncentraci (mol/L) extrakčního činidla (KBr, KI, NH₄I, NH₄SCN a KI + 1 M KNO₃).

Podobné sigmoidní závislosti mezi koncentrací činidla a množstvím extrahované látky jsou z hlediska fyzikální chemie typické pro jednoduchou soutěž částice o vazebné místo. Pro modelování takové situace je pak zapotřebí vyhodnotit speciální složení, v němž je rozložena koncentrace zájmové částice v roztoku. V případě halogenidů a pseudohalogenidů rtuťnatých nastává stav, kdy je konstanta stability tetrahalogenkomplexu velmi blízká konstantě stability trihalogenkomplexu rtuťnatého,

viz Tab. 6. V prvním přiblížení je pro účel modelování možno uvažovat jako součást jednoduchého modelu pouze tetrahalogenkomplex. Tento přístup je oprávněný, vzhledem k velikému přebytku halogenidu oproti rtuti v roztoku.

Rovnovážná konstanta K se vypočítala pro všechny experimentální body pomocí vztahů (2)-(9). Tyto hodnoty se v rámci jednotlivých extrakčních činidel statisticky zpracovaly způsobem znázorněným v Tab. 16. Vzájemným porovnáním výsledných hodnot K pro systém s atraktanty KI a NH_4I , která jsou pro přehlednost uvedena v Tab. 18., je zřejmé, že jsou si číselně blízké bez ohledu na použité extrakční činidlo. Rozdíl 2-3 řádů, s přihlédnutím na oblast, ve které se hodnoty K pohybují tj. cca 10^{-36} , hodnotíme jako přijatelný. Detailnější vyhodnocení naměřených hodnot K pro systémy s využitím KI resp. NH_4I jako extrakčních činidel vede k poznatku, že extrakční rovnováha není ve významné míře ovlivňována použitým kationtem. Pro uvedené systémy je K téměř identické, hlavní roli v extrakční rovnováze tedy hraje kompetice mezi iodidovým aniontem a vazebným místem o kation rtuťnatý, nikoli vytěšňování kationtu rtuťnatého z vazebného místa kationtem draselnými či amonnými.

Tab. 18. Naměřené hodnoty rovnovážné konstanty K pro systémy všech použitých extrakčních činidel.

	KBr	KI	NH_4I	NH_4SCN	KI + 1 M KNO_3
K	$8,60 \cdot 10^{-36}$	$9,27 \cdot 10^{-36}$	$8,96 \cdot 10^{-36}$	$6,57 \cdot 10^{-34}$	$4,54 \cdot 10^{-33}$

Navzdory tomuto tvrzení jsme si však vědomi určitého vlivu kationu ve vodném roztoku extrakčních činidel NH_4I a NH_4SCN . V těchto výlužích přítomný vodíkový iont H^+ , který se do roztoku dostává důsledkem kyselější povahy činidel, může být vnímán jako potenciální konkurující částice částici Hg^{2+} o vazebné místo. Nicméně tvrdá povaha vodíkového iontu a jeho nízká koncentrace ve výluhu nepředstavuje zásadní ovlivnění tvorby (pseudo)tetrahalogenrtuťnatého komplexu.

Využití rhodanidového aniontu pro případ extrakce dvojmocné rtuti nebylo dosud v literatuře uvažováno. Z doložených výsledků loužicích testů, kdy se největšího množství vyextrahované rtuti dosáhlo z roztoků rhodanidů, se jeho použití jeví jako možná alternativa běžně používaným extrakčním činidlům. Tab. 19. zobrazuje pomyslnou "sílu" extrakčního činidla extrahovat rtuť ze zkoumaného pevného vzorku do kapalně fáze.

Tab. 19. Porovnání množství rtuti (ng) vyloužené v koncentračních roztocích 0,03; 0,3 a 3 M v použitých extrakčních činidlech.

ex.č. mol/L	KBr	KI	NH_4I	NH_4SCN	KI + 1 M KNO_3
0,03	0,004	0,718	0,634	0,002	1,435
0,3	0,250	1,689	1,883	1,265	1,831
3	1,669	1,817	2,739	1,945	1,870

Případný vliv iontové síly byl testován pomocí srovnání výsledků aplikace extrakčního činidla KI s výsledky dosaženými u činidla KI obohaceného o 1 M KNO₃. Z naměřených hodnot se nabízí tvrzení malého, částečného vlivu iontové síly na množství vyloužené rtuti, a to především v oblasti nízkých koncentrací, kdy se ve výluhu naměřilo více rtuti u roztoku s větší iontovou silou viz. Tab. 19. Podíváme-li se, jak se liší rovnovážné konstanty halogenových komplexů s Hg²⁺ o rozdílné iontové síle (Tab. 20.), vidíme pouze mírné navýšení její hodnoty se vzrůstající iontovou silou roztoku.

Tab. 20. Srovnání rovnovážných konstant komplexů (Br⁻ a SCN⁻) s Hg²⁺ při iontové síle 0.5 a 1.0 (Smith a Martell 1976).

	Br ⁻		SCN ⁻	
iontová síla	0,5	1,0	0,5	1,0
log β ₁	9,05 ±,03	9,40	-	-
log β ₂	17,33 ±,04	17,98	16,43	16,80
log β ₃	19,74 ±,11	20,70	19,14	19,70
log β ₄	21,00 ±,03	22,23	21,2 ±,10	21,70

5.8 Perspektivy

Odpovědi na otázky vytyčené v úvodu předložené práce zároveň ukazují perspektivy dalšího vývoje oblasti. Především je možné pokusit se o vytvoření detailnějšího modelu pro výpočet konstanty K, který by zahrnoval více různých halogenkomplexů rtuťnatých přítomných v roztoku, zohlednil vliv pH, dalších přítomných aniontů a popř. i iontové síly na velikost konstanty K. Model využitý v diplomové práci byl minimalistický, založený na tetrahalogenkomplexu rtuťnatém.

Při zpracování dat získaných v rámci diplomové práce jsme se pokusili využít dostupný program Mineql+ pro výpočet hledané rovnovážné konstanty K. Využití programu bylo přitažlivé z hlediska možnosti vytvoření přesnějšího modelu pro výpočet a rychlejšího výpočtu hledané veličiny. Ukázalo se však, že je velmi obtížné takový typ úlohy do programu zadat, nicméně tento přístup je pro další vývoj tematiky velmi potřebný.

Nejbližší perspektivu představuje rovněž otestování přístupu popsaného v předložené diplomové práci na větším setu vzorků, na vzorcích různých půdních horizontů, z kontaminovaných i čistých oblastí a dále testování na složitějším vzorku s více přítomnými specii rtuti. Cílem by bylo zjištění typických hodnot K pro jiné specie rtuti, nežli pro popsanou specii rtuti vázané na jílových minerálech a zároveň zjištění, zda tyto hodnoty jsou dostatečně odlišné a charakteristické pro jednotlivé typické přírodní specie rtuti (kovová Hg, Hg vázané na organickém substrátu, krystalické HgS, Hg vázané v amorfních sulfidech, Hg vázané na minerálních matricích atd.). Zajímavou oblastí zůstává ověření vztahu některé ze speciálních sekvenčních extrakcí uváděných v literatuře pro rtuť s přístupem popsaným v diplomové práci a otázka, zda existuje vztah mezi polohou signálu při TD analýze (tj. teplotou, při které dochází k uvolňování rtuti ze vzorku) a velikostí konstanty K.

6. ZÁVĚR

Předložená diplomová práce ukázala nový přístup aplikovatelný ke speciální analýze rtuti v pevných vzorcích, který není založen pouze na sekvenční extrakci. Na zvoleném modelovém vzorku, ve kterém byla thermodesorpčními technikami zjištěna přítomnost rtuti vázané na jílové materiály, byla stanovena konstanta stability, s níž je rtuť ve vzorku vázána. Uvedený termodynamický parametr dosahoval velikosti $pK \approx 36$, byl prakticky nezávislý na halogenidu či pseudohalogenidu použitém ke stanovení. Práce prokázala, že stanovení konstanty stability, s níž je vázána rtuť v pevném vzorku, je možným přístupem speciálního studia.

7. POUŽITÁ LITERATURA

- Atkins P., de Paula J., 2002. *Physical Chemistry, seventh edition*. Oxford University press, New York, 1149 str.
- Biester H., Gosar M., Covelli S., 2000. Mercury Speciation in Sediments Affected by Dumped Mining Residues in the Drainage Area of the Idrija Mercury Mine, Slovenia. *Environ. Sci. Technol.*, 34(16): 3330-3336.
- Ettler V., Rohovec J., Navrátil T., Mihaljevič M., 2007. Mercury Distribution in Soil Profiles Polluted by Lead Smelting. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 78: 13-17.
- Fernández-Martínez R., Rucandio M.I., 2003. Study of extraction conditions for the quantitative determination of Hg bound to sulfide in soils from Almaden (Spain). *Anal. Bioanal. Chem.*, 375: 1089-1096.
- Fernández-Martínez R., Rucandio M.I., 2013. Assessment of a sequential extraction method to evaluate mercury mobility and geochemistry in solid environmental samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 97: 196-203.
- Greenwood N.N., Earnshaw A., 1993. *Chemie prvků I*. Informatorium, Praha, 842 str.
- Hojdová M., Navrátil T., Rohovec J., 2008. Distribution and Speciation of Mercury in Mine Waste Dumps. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 80: 237-241.
- Jelínek E., Šebek O., Mihaljevič M., Strnad L., Rychlovský P., Ettler V., Rohovec J., Řanda Z., Grygar T., Přikryl R., 2008. *Moderní analytické metody v geologii*. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 77 str.
- Kocman D., Horvat M., Kotnik J., 2004. Mercury fractionation in contaminated soils from the Idrija mercury mine region. *J. Environ. Monit.*, 6: 696-703.
- Liu G., Cabrera J., Allen M., Cai Y., 2006. Mercury characterization in a soil sample collected nearby the DOE Oak Ridge Reservation utilizing sequential extraction and thermal desorption method. *Science of the Total Environment*, 369: 384-392.
- Liu G., Cai Y., O'Driscoll N., Feng X., Jiang G., 2012. Overview of mercury in the environment. In: Liu G., Cai Y., O'Driscoll N. (ed.) *Environmental chemistry and toxicology of mercury*. 1sted., John Wiley & Sons Inc., str. 1-9.
- Miller E.L., Dobb D.E., Heithmar E.M., 1995. Speciation of Mercury in Soils by Sequential Extraction. In: *Proceedings of USEPA Metal Speciation and Contamination of Surface Water Workshop, Jekyll Island*.
- Moore W.J., 1979. *Fyzikální chemie*. SNTL, Praha, 974 str.
- Navrátil T., 2011. *Dynamika rtuti v životním prostředí*. Habilitační práce, ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, Praha, 20 str.

- Navrátil T., Shanley J., Rohovec J., Hojdová M., Penížek V., Buchtová J., 2014. *Distribution and Pools of Mercury in Czech Forest Soils. Water Air Soil Pollut.* 225: 1829.
- Palmieri H.E.L., Nalini H.A., Leonel L.V., Windmöller C.C., Santos R.C., Brito W., 2006. Quantification and speciation of mercury in soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil. *Science of the Total Environment*, 368: 69-78.
- Pearson R.G., 1963. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 85(22): 3533-3539.
- Pearson R.G., 1968. *Hard and soft acids and bases, HSAB, part I: Fundamental principles*. J. Chem. Educ., 581 str.
- Reis A.T., Rodrigues S.M., Davidson C.M., Pereira E., Duarte A.C., 2010. Extractability and mobility of mercury from agricultural soils surrounding industrial and mining contaminated areas. *Chemosphere*, 81(11): 1369-1377.
- Reis A.T., Coelho J.P., Rodrigues S.M., Rocha R., Davidson C.M., Duarte A.C., Pereira E., 2012. Development and validation of a simple thermo-desorption technique for mercury speciation in soils and sediments. *Talanta*, 99: 363-368.
- Reis A.T., Coelho J.P., Rucandio I., Davidson C.M., Duarte A.C., Pereira E., 2015. Thermo-desorption: A valid tool for mercury speciation in soils and sediments? *Geoderma*, 237-238: 98-104.
- Rumayor M., Diaz-Somoano M., Lopez-Anton M.A., Martinez-Tarazona M.R., 2013. Mercury compounds characterization by thermal desorption. *Talanta*, 114: 318-322.
- Sakamoto H., Tomiyasu T., Yonehara N., 1992. Differential Determination of Organic Mercury, Mercury(II) oxide and Mercury(II) Sulfide in Sediments by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Sciences*, 8: 35-39.
- Selin N.E., 2009. Global biogeochemical cycling of mercury: a review. *Annu. Rev. Environ. Resource*, 34: 43-63.
- Sillén L.G., 1949. Electrometric Investigation of Equilibria between Mercury and Halogen Ions. VIII. Survey and Conclusions. *Acta Chemica Scandinavica*, 3: 539-553.
- Smith R.M., Martell A.E., 1976. *Critical Stability Constants, volume 4: Inorganic Complexes*. Plenum Press, New York.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-851.

Internetové zdroje:

<http://www.ec.gc.ca/mercure-mercury/default.asp?lang=En&n=67E16201-1>, 17.4.2015

<http://www.chempoint.cz/formy-rtuti-a-jejich-frakcionace-sekvencni-extrakci>, 16.3.2015

<http://www.rohs-cmet.in/content/icp-oes>, 5.2.2015

